

# 冶金研究



METALLURGY RESEARCH

(2007年)

主 编 朱鸿民

副主编 包燕平 李京社

冶金工业出版社

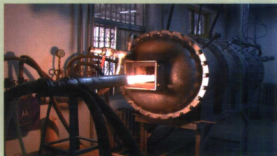


# 冶金研究

METALLURGY RESEARCH



连铸热模拟实验机



多功能燃烧炉

(北京大学冶金与生态工程学院实验技术中心设备)

ISBN 978-7-5024-4236-1



定价 96.00 元

销售分类建议: 冶金工程



# 冶金研究

(2007 年)

主 编 朱鸿民

副主编 包燕平 李京社

北 京

冶金工业出版社

2007

## 内 容 提 要

本书收录了冶金方面的学术论文 105 篇,内容涉及钢铁冶炼、有色金属冶炼、冶金物理化学、冶金生态等专业;重点对炼铁原料与工艺优化、连续铸钢工艺优化及钢的质量控制、冶金生态等课题进行了深入探讨;所选论文内容均为近一两年的科研成果。

本书可供冶金、环保、能源、管理等领域的科研、生产、教学人员学习参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

冶金研究. 2007 年/朱鸿民主编. —北京:冶金工业出版社, 2007. 3

ISBN 978-7-5024-4236-1

I. 冶… II. 朱… III. 冶金—文集 IV. TF-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 029664 号

出 版 人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 刘小峰(010-64027931; forrest\_liuxf@sohu.com) 于 光 美术编辑 王耀忠

版面设计 张 青 责任校对 刘 倩 李文彦 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4236-1

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2007 年 3 月第 1 版, 2007 年 3 月第 1 次印刷

210mm×297mm; 25.75 印张; 899 千字; 398 页; 1—1500 册

96.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 北京科技大学冶金与生态工程学院 实验技术中心

冶金与生态工程学院实验技术中心是冶金与生态工程学院实验教学、“211工程”实验室及公用实验室的管理机构。负责冶金与生态工程学院本科生的专业课实验教学、“211工程”实验室的筹建及学院原有实验室的专业管理。现有实验管理人员20余人,其中高级工程师7人,高级实验师2人,具有大学以上学历的实验室管理人员17人。现有实验室面积3000m<sup>2</sup>。经“211工程”一期建设,已建成一批具有国际水平的现代冶金实验室,共投入经费近2000万元,新增实验室面积1000m<sup>2</sup>。冶金与生态工程学院现有新建“211工程”实验室17个,计算中心1个,其他教学与公共实验室24个,10万元以上大型实验仪器设备30台套。正在筹建“211工程”及生态实验室18个,投入经费1500余万元,将新增大型仪器设备20余台套。实验室在承担本学院教学科研任务的同时对外服务,竭诚欢迎校内外用户来进行科学实验研究。我们承诺为用户提供最优质的服务。

需要更多信息请光顾北京科技大学冶金与生态工程学院网页—实验技术中心

联系电话: 010-62332515 联系人: 宋波 孙彦辉

## 实验室现配置的主要仪器设备:

- DMRX大型偏光显微镜
  - LMS-30激光粒度分布测定仪
  - STA409-QMS高温热分析仪
  - DIL402C热膨胀分析仪
  - 470FTIR红外光谱仪
  - 1255B, 1287A电化学与阻抗综合测试系统
  - RTW物性测定仪
  - 1480多通道恒电位仪、真空手套箱
  - PG-250便携式多成分气体分析仪
  - RTS5002型激光实时液滴粒度分析仪
  - ZG-217连铸射枪枪
  - 连铸热模拟实验装置
  - 多功能真空碳管炉
  - 10kg真空感应炉
  - Q500图像分析仪
  - MT-1000多功能粉体物性测定仪
  - DSC204差式扫描量热仪
  - M21X超大功率X射线衍射仪
  - Continum红外显微镜
  - DR232扩展型混合记录仪
  - MG型多功能物性仪
  - FP50恒温仪
  - RHL-45红外外线快速高温实验炉
  - Power Logic 2000电力线路检测仪
  - 现代多功能燃烧炉
  - 50kg多功能真空感应炉
  - 400kV·A的电渣炉
  - SKZ系列高温管式电炉
- 计算中心配置了一套英国AEA公司的国际著名大型通用流体动力学分析软件CFX和一套美国ANSYS公司大型非线性结构分析软件ANSYS以及Thermocalc、Chemsage CHAM等数据库和计算物理化学软件。



DMRX大型偏光显微镜, Q500图像分析仪



MG型多功能物性仪



多功能真空碳管炉

# 冶金与生态工程学院



北京科技大学是全国重点大学，冶金是北科大优势特色专业学科，其下设的冶金物理化学和钢铁冶金两个二级学科为国家级重点学科，并设有有色金属冶金学科。冶金工程学科具有学士、硕士和博士全部学位的授予权并设有博士后研究流动站，还与美、德、日等国的大学合作培养博士研究生。科学技术史专业于1991年、1996年先后经国务院学位委员会批准具有硕士、博士学位授予权，是目前国内唯一的科学技术史（工学）专业博士点。为适应

我国生态环境建设的需要，2002年冶金与生态工程学院成立了生态科学与工程系，增设生态学专业。2003年开始招收生态工程专业本科生和工业生态硕士研究生。学院具有高水平的师资，其中有中国科学院院士3人、国家学位委员会委员1人、博士生导师25人，中青年教师中多数具有博士学位和出国留学、进修经历。

冶金与生态工程学院承担着大量国家重要科学研究任务，包括国家自然科学基金重点研究、国家重大基础研究、高技术研究、国家科技攻关研究和国内外企业合作科研等课题。学院曾两次得到过世界银行贷款资助，是国家“211工程”的重点建设单位，具有良好的教学、实验条件。随着国家21世纪振兴教育计划的实施，办学条件还将会有显著的改进。

冶金与生态工程学院非常重视学生的培养质量，强调加强基础、拓宽专业、提高素质和创新能力的培养，尤其重视外语、计算机、自动化、管理科学等工科通用课程的教学，本科生教学中上述通用课程课时比例已增加到80%以上。此外，在冶金专业课程中也大量引入了数学模型、仿真、数值计算、人工智能等内容。

冶金与生态工程学院招收冶金工程和生态学两个专业本科生，招收钢铁冶金、有色金属冶金、冶金物理化学、科学技术史、工业生态共五个专业硕士研究生和钢铁冶金、有色金属冶金、冶金物理化学、科学技术史四个专业博士研究生。

冶金与生态工程学院每年毕业学生200余人，其中研究生80余人，本科生130余人。冶金与生态工程学院的毕业生校友为国家做出了重要的贡献，其中有4人被评为中国科学院、工程院院士，十几人担任省、部、市级领导，更多的校友在企业担任总经理、总工程师等职务或为技术专家和管理骨干。

## 北京科技大学冶金与生态工程学院实验技术中心仪器设备



高温热分析室



VIM 多功能真空感应炉

## 冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	定 价
高炉炼铁理论与操作	35.00 元
高炉布料规律(第3版)	30.00 元
高炉炼铁生产技术手册	118.00 元
实用高炉炼铁技术	29.00 元
贫煤、贫瘦煤喷吹技术研发及应用	88.00 元
高炉炼铁过程优化与智能控制系统	36.00 元
炼铁生产自动化技术	46.00 元
炼钢氧枪技术	58.00 元
氧气顶吹转炉炼钢工艺与设备(第2版)	29.80 元
电弧炉炼钢工艺与设备(第2版)	35.00 元
中国电炉流程与工程技术文集	60.00 元
现代电炉—薄板坯连铸连轧	98.00 元
炉外精炼及铁水预处理实用技术手册	146.00 元
薄板坯连铸连轧(第2版)	45.00 元
薄板坯连铸连轧工艺技术实践	56.00 元
连续铸钢原理与工艺	30.00 元
新编连续铸钢工艺及设备	20.00 元
连铸坯质量(第2版)	25.00 元
冶金设备液压润滑实用技术	68.00 元
现代冶金学(钢铁冶金卷)	36.00 元
钢铁冶金概论	24.00 元
钢铁冶金学(炼钢部分)	35.00 元
钢铁冶金学(炼铁部分)(第2版)	29.00 元
钢铁冶金原理(第3版)	40.00 元
钢铁冶金及材料制备新技术	26.00 元
超细晶钢——钢的组织细化理论与控制技术	188.00 元
薄板坯连铸连轧钢的组织性能控制	79.00 元
洁净钢——洁净钢生产工艺技术	65.00 元
矿物直接合金化冶炼合金钢——理论与实践	26.00 元
金属电磁凝固原理与技术	20.00 元
球墨铸铁管及管件技术手册	35.00 元
冶金流程工程学	65.00 元
冶金工程实验技术	39.00 元
冶金热力学数据测定与计算方法	28.00 元
冶金中单元过程和现象的研究	96.00 元
冶金过程数值模拟分析技术的应用	65.00 元
有色冶金原理(第2版)	35.00 元
钛冶金(第2版)	33.00 元
铌·科学与技术	149.00 元
金银冶金(第2版)	49.00 元
金银提取技术(第2版)	35.00 元
稀土(第2版)上	88.00 元
稀土(第2版)中	58.00 元
稀土(第2版)下	69.00 元
湿法冶金	38.00 元
湿法冶金手册	298.00 元
固液分离	33.00 元
萃取与离子交换	55.00 元
现代铜湿法冶金	30.00 元
湿法冶金污染控制技术	38.00 元
固体废弃物资源化技术与应用	65.00 元
焦化废水无害化处理与回用技术	28.00 元
水污染控制工程(第2版)	33.00 元
除尘技术手册	78.00 元
干熄焦技术	58.00 元
环境保护及其法规(第2版)	45.00 元
环境污染控制工程	49.00 元

## 《冶金研究》编委会名单

主 编 朱鸿民

副主编 包燕平 李京社

委 员 (按姓氏笔画排序)

王新华 王福明 包燕平 邢献然

朱鸿民 苍大强 李京社 杨天钧

吴胜利 张建良 梅建军

## 前 言

金属作为重要的基础原材料,在社会发展和人民生活中发挥着举足轻重的作用。尽管面临着其他材料的竞争,由于金属材料在资源储量、生产成本、回收再使用率和良好的综合性能等方面所具有的明显优势,在可以预见的将来,金属材料在材料工业中占据的统治地位不会改变。

冶金工业是国民经济发展的重要基础产业,二十多年来我国冶金工业取得了令人瞩目的成就,已发展成为世界第一产钢大国和重要的有色金属生产大国。可以预计,今后 10~20 年是中国冶金工业更快发展、整体实现现代化、走在世界前列的重要时期。为实现这一目标,冶金高等学校应该在人才培养和科学研究方面做出重要的贡献。

北京科技大学冶金学科是国内历史最悠久的冶金学科,溯源于 1895 年伊始的北洋大学矿冶系。1952 年全国高校院系调整时,北洋大学、唐山交通大学、西北工学院等 5 所高校的矿冶学科组建成北京钢铁学院(1988 年改名为北京科技大学)并设立冶金系。冶金学科是北京科技大学的优势特色学科,师资力量雄厚,治学严谨,与冶金工业联系密切,半个世纪以来培养了大批高质量毕业生,获得了大批重要科学研究成果,为冶金工业的发展和冶金科技进步做出了重要的贡献,在国内外享有很高声誉。

2002 年 4 月值北京科技大学建校 50 周年之际,北京科技大学发起举办了第一届“冶金工程科学论坛”,并对会议中发表的部分学术论文进行收录整理,由冶金工业出版社出版了《冶金研究》(2002 年)一书,受到了国内企业、院校、广大科技人员和冶金专业师生的欢迎。此后,北京科技大学在每年 3 月下旬举办“冶金工程科学论坛”,并对论坛上发表的学术论文进行整理,编辑出版《冶金研究》一书,以增强冶金学术交流,促进冶金科技发展,同时作为北京科技大学校庆的纪念。

“冶金工程科学论坛”学术报告范围包括冶金物理化学、钢铁冶金、有色金属冶金、冶金能源技术、冶金环境保护等领域的科学研究成果、新工艺、新技术、新产品等,欢迎国内冶金院校和企业的广大科技工作者踊跃投稿,共同办好“冶金工程科学论坛”。

为容纳更多的冶金前沿信息和冶金科研成果,更全面地反映冶金先进技术工艺和技术进步,并更好地保证文章的学术水平,《冶金研究》从 2006 年起设立了编委会,编委会负责文章的组织、审定等工作。为便于读者查阅,在目录中对文章进行了粗略的分类。希望《冶金研究》能为广大冶金工作者提供更多的信息,为推动冶金技术进步,为推动技术创新,提供有益的参考。

编 者  
2007 年 3 月



# 目 录

## 高炉炼铁

我国钢铁工业炼铁系统现状(叶亚宁 张建良 左海滨) .....	1
澳洲新矿粉的烧结基础特性实验研究(王红伟 吴胜利 呼晓明 等) .....	4
褐铁矿类型铁矿粉微观特性的实验研究(王 琨 吴胜利 呼晓明 等) .....	8
若干铁矿粉的气孔率及气孔孔径分布研究(杨 帆 吴胜利 陈 辉) .....	12
烧结配加 WASF 混合料适宜水分研究(张思斌 赵志星 尹慧超) .....	16
红外图像在烧结热状态中的应用(张宗旺 赵晓璇 周 凡 等) .....	19
烧结机尾红外图像处理技术研究(文 刚 左海滨 刘征建) .....	22
低硅烧结技术在马钢工业性试验的应用(尹明东 张建良 冯根生 等) .....	26
东鞍山烧结厂烧结过程透气性及终点控制的研究与改进(邹李祺 薛庆国 杨天钧 等) .....	31
莱钢 105 m <sup>2</sup> 烧结机的漏风治理(齐小兵 吴胜利 杨东进 等) .....	36
烧结配料系统自动化探讨(马雷涛 张建良 左海滨) .....	40
不粘煤在捣固炼焦中的配比研究(茅占军 焦晋沙 郭汉杰) .....	45
改质沥青对单种煤性质的影响(孙凤江 郭汉杰 张 军 等) .....	49
改质沥青对气煤结焦性质的影响(孙凤江 郭汉杰 张 军) .....	52
提高焦炭质量工艺研究(李志谦 高 斌 孟祥龙) .....	57
高炉内焦炭热态性能研究方法(李艳霞 吴 铿 于博洵 等) .....	61
高炉风口取样研究的状况(李新华 吴 铿 郑 涛 等) .....	65
粒煤喷吹在国内外的发 展概况(张吉刚 吴 铿 张海滨 等) .....	69
高炉喷煤助燃剂的应用研究(黄 野 刘彦华 冯美兰 等) .....	73
宣钢铁前系统优化方案研究(郑艾军 张建良 田德林 等) .....	76
首钢 2 号高炉热风炉预热助燃空气的研究与实践(黄东辉 苍大强 韩向东) .....	81
太钢高炉风口前理论燃烧温度的研究(杨志荣 张建良 何小平 等) .....	84
基于专家知识的高炉优化配料模型的研究(牛 兵 邓秋明 吴胜利 等) .....	88
高炉合理炉料结构的研究(郭金良 郭 秉 张建良 等) .....	92
高炉操作线模型的动态诊断(王海平 左海滨 张建良 等) .....	96
马钢 3 号高炉上部调剂的实践及分析(彭 鹏 吴胜利 陈 辉 等) .....	99
高炉高富氧操作煤气压力降模拟研究(孟祥龙 高 斌 杜守涛 等) .....	103
高炉软熔带与煤气压力场的数值分析(杜守涛 高 斌 孟祥龙 等) .....	107
聚类算法在高炉炉型管理模型中的应用(叶亚宁 张建良 国宏伟 等) .....	110
邢钢 4 号高炉冷却水经济用量的研究(孙保顺 杨世山 于长秋) .....	114
国内部分炼铁厂高炉渣冶金性能的实验研究(杨世山 陈 军 郭 琼 等) .....	120

## 炼钢、炉外精炼与连铸

二氧化碳—氧气混合喷吹炼钢的初步研究(新任杰 朱 荣 尹振江 等) .....	125
入炉铁水对转炉炉料结构的影响(王 佳 田乃媛 徐安军 等) .....	129
100 t 竖式电炉高热装铁水比的工艺研究(舒 贤 朱 荣 吕冬瑞 等) .....	133

南钢 100 t 电炉炉用氧控制技术(危尚好 李 晶 周 剑) .....	136
马钢薄板坯连铸钢水钙处理的热力学计算(张广开 徐安军) .....	139
天津钢管公司炼钢厂钙处理机理及效果研究(王剑斌 李京社 唐海燕 等) .....	142
特殊钢精炼渣矿相研究(李战军 史彩霞 成国光) .....	146
衡阳钢管厂 40 t LF 精炼渣脱硫研究(梁立群 朱 荣 刘剑辉 等) .....	151
AOD 镁钙炉衬残砖的物相分析与侵蚀机理探讨(师金红 陈伟庆 郑宏光 等) .....	155
多孔浸入式水口水模拟试验研究(韦耀环 孙彦辉 杨世山 等) .....	159
水平连铸中间包内钢水流动特性研究(宋建平 李京社 杨树峰 等) .....	162
水平连铸中间包钢液流场的数值模拟研究(谢翠红 李京社 王安仁 等) .....	165
中间包注流区流动特征研究(陈玉鑫 李 宏 牛士珍 等) .....	169
板坯连铸中间包内钢液流动状况的数值模拟和虚拟脉冲响应实验(赵 宏 韩建军 王忠诚 等) .....	172
T 型小方坯中间包控流装置优化的水模型研究(郑卫民 包燕平 卫争艳) .....	177
福建三钢厂坯连铸中间包结构优化的研究(黄俊杰 李京社) .....	181
杭钢中间包水口堵塞原因分析(郑卫民 张克强 金进文 等) .....	184
矩形坯连铸凝固过程的传热数学模型(郝起超 张炯明 张 玮 等) .....	187
包钢 5 号大方坯连铸机结晶器正弦振动研究(钱宏智 张家泉 兰岳光 等) .....	191
连铸矫直区二冷喷嘴配置方式对铸坯表面温度的影响(边育智 刘 洋 王新华 等) .....	195
承德建龙方坯连铸二冷动态配水控制系统的开发和应用(王国新 张家泉 李国光) .....	200
双辊薄带连铸过程中的夹杂物行为研究(王盛林 黄福祥 王新华 等) .....	206
小方坯铸机 Q235 铸坯内裂原因分析及采取的措施(方震宇 李京社) .....	210
消失模铸造造型过程的计算机数值模拟(杨万良 李京社 付建勋 等) .....	214

## 钢的质量与冶金流程

高强度低合金钢中夹杂物行为研究(郭玉明 许中波 王海涛) .....	218
连铸板坯低碳铝镇静钢清洁度的研究(任翠英 张家泉 韩乃川 等) .....	222
CAS-OB 精炼连铸板坯清洁度的研究(裴凤娟 陈伟庆 侯 成 等) .....	226
特殊钢中硫化锰夹杂物析出行为的研究(潘 宁 成国光) .....	230
EAF—LF—CSP 流程生产 HSLC 钢过程增碳的控制(李方中 王中丙) .....	235
含氮不锈钢采用氮气增氮的热力学模型和实验研究(李 刚 李京社 王玉刚) .....	239
430 铁素体不锈钢 TiN-Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合核心形核细化凝固组织的研究(史彩霞 李战军 成国光 等) .....	242
碳含量影响 EAF 不锈钢渣中(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )还原的实验研究(郭 华 苍大强 宗燕兵 等) .....	246
管线钢清洁度研究(韩丽娜 包燕平 李太全 等) .....	249
弹簧钢顶渣中 CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO-FeO 对夹杂物成分影响的热力学分析 (陈志钦 王 耶 王新华) .....	253
连铸小方坯生产 ML15Al 炼钢技术措施(刘 岩 包燕平 王丽萍) .....	256
ER70s-6 焊丝钢清洁度和表面质量研究(梁 汀 李京社 胡道锋 等) .....	260
铁路货车用铸钢车轮夹杂物的热力学分析与实验研究(于雪峰 李 超 王习东 等) .....	264
超声波处理钢液冷态模拟试验(林则全 刘 青 李 杰 等) .....	269
不同组成铁基二元合金的电脉冲孕育处理试验研究(张宏艳 王静松 薛庆国 等) .....	273
宣钢连铸坯热装热送工艺的分析与探讨(张国良 田乃媛 徐安军 等) .....	277
转炉特钢流程炼钢—轧钢过程中间坯库存优化(卢军辉 刘 青 张立强 等) .....	280
莱钢宽带生产线工序产能解析(刘晓军 刘 青 刘同才) .....	284

## 有色金属冶金

三混油馏分气相色谱分析研究(姜宝峰 宋 波) .....	288
AZ61 镁合金连续流变挤压的组织与成形性能研究(管仁国 郝振环 王 超 等) .....	292
电解金属锰片清洁钝化工艺的研究(朱宇平 邹 兴) .....	296
碳酸锰热解的研究(邹洁钢 邹 兴) .....	299
ZnO-CaCl <sub>2</sub> 体系的热重分析(郭 峰 胡晓军 周国治) .....	303
无铅压电陶瓷的研究进展(吕海军 张 梅 王习东 等) .....	306
Yb 掺杂 ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 负热膨胀材料的合成与表征(李 璐 邢献然 杜 凌 等) .....	310
Sr、Ba 和 W 掺杂对 La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 基氧离子固体电解质性能的影响(李 明 闫柏军 张家芸 等) .....	313
太空反射绝热涂料在高温下的保温性能研究(李 林 郭汉杰 赵伟洁) .....	317
铝电解炭阴极内钠渗透量定量分析方法的研究(欧文莉 薛济来 朱 骏 等) .....	322
超声波对氯化钠水溶液电解过程中阴极气泡行为及阴极电压的影响(李少华 薛济来 朱 骏) .....	326
数据挖掘在提高钒铁合金生产中钒回收率的应用(宋宝平 薛济来 铁 军 等) .....	329
碳电极在熔融氟化锂中的阳极过程(王祥生 王桂华 朱鸿民) .....	333
碳热还原制备 TiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> 导电固溶体(胡晓童 焦树强 朱鸿民) .....	336

## 冶金生态

钢铁工业现状分析及实现生态化转向措施探讨(李素芹 苍大强) .....	339
燃煤工业炉窑的技术改进(王连勇 蔡九菊 孙 广 等) .....	343
硫化铜矿生物冶金的现状与发展趋势(李宏彪 苍大强) .....	347
生物循环流化床处理低有机碳、高氮、磷废水新工艺探讨(聂晓雪 李素芹 周岳溪) .....	352
海水中添加转炉渣增殖螺旋藻的研究(林 璞 李 远 李 宏) .....	355
利用焦化废水脱除烧结烟气中二氧化硫的生态技术研究(张广彬 赵立华 苍大强 等) .....	358
化学混凝法去除高炉煤气洗涤水中悬浮物的研究(杨 明 苍大强 宗燕兵 等) .....	361
高炉煤气洗涤水循环系统的水质障碍及对策浅析(尚海霞 宋 波 李素芹 等) .....	364
含锌高炉煤气洗涤水的新型复合水处理剂的开发(尚海霞 李素芹 宋 波 等) .....	367
新物化法处理焦化废水的方法探讨(周 静 李素芹) .....	370
超声波—铁屑法处理焦化废水的研究(唐 卓 苍大强 宗燕兵 等) .....	373
焦化废水用于熄焦的环境影响研究(刘 建 苍大强 宗燕兵 等) .....	376
高炉矿渣高掺量制造矿渣硅酸盐水泥的探讨(胡胜斌 王习东) .....	380
超临界 CO <sub>2</sub> 萃取生产核桃壳滤料的试验研究(沈建军 李素芹 熊国宏 等) .....	384
圆管内纳米流体强制对流传热性能研究(杨 蕾 白 皓 苍大强 等) .....	387
一种新环保材料	
——纳米 TiO <sub>2</sub> 光催化材料的研究和应用(李秀芳 苍大强 蒋武锋 等) .....	390
高发射率节能涂料的开发与应用(但智钢 苍大强 宗燕兵 等) .....	393
铜渣在纯水与海水中的溶出行为(李宏杰 吕明利 刘蓬云 等) .....	395

# 我国钢铁工业炼铁系统现状

叶亚宁 张建良 左海滨

(北京科技大学)

**摘要:** 统计了我国现有高炉、烧结机和焦炉的数量和自动化情况,根据有关数据分析画出趋势曲线,并做出分析。

**关键词:** 炼铁系统 高炉 烧结机 焦炉

## Present Situation for Ironmaking System in China

Ye Yaning Zhang Jianliang Zuo Haibin

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** An amount and automation level statistic has been done about blast furnaces, sinter machines and coke ovens in China. According to relevant data, got some curves, and analyzed them.

**Keywords:** ironmaking system blast furnace sinter machine coke oven

### 1 引言

我国钢铁工业在经济快速发展的拉动下,全行业实现持续、高速发展,在结构调整、品种质量、降低消耗、提高经济效益、走新型工业化道路、可持续发展等各方面均取得了新的进步。2006年,我国的钢产量达到4.18亿t。

同时,在国民经济信息化的高潮中,钢铁行业的信息建设近几年也展现出新的面貌。究其原因,首先是我国钢铁企业经过结构调整挖潜改造,经营形势好转,全行业经济效益回升;其次,中国加入WTO的步伐加快,钢铁企业非常清楚与国外钢铁企业在产品品种、质量、价格、销售手段、市场占有率等方面残酷竞争的形势,认识到用信息化抢占竞争制高点的道理,境内外一些先进的钢铁企业在信息化中取得巨大成功的例子也树立了标杆;第三是政府在企业信息化方面给予的高度重视和资金的支持。因此,使得钢铁企业的管理者开始认真思考信息化的问题,把加快建设企业信息化,建立、规范现代企业制度,运用信息化手段加强和改善企业的管理,提升市场竞争力,作为一项具有战略意义的工程来抓<sup>[1]</sup>。

为了确保钢铁工业产业升级和实现可持续发展,发改委第35号令《钢铁产业发展政策》中对钢铁工业装备水平和技术经济指标准入条件做了规定,其中炼铁系统部分如下:建设烧结机使用面积180m<sup>2</sup>及以上;焦炉炭化室高度6m及以上;高炉有效容积1000m<sup>3</sup>及以上。沿海深水港地区建设钢铁项目,高炉有效容积要大于

3000m<sup>3</sup>,钢生产规模800万t/a及以上。

### 2 高炉

据2006年10月统计,我国现有高炉数约1100座,大于300m<sup>3</sup>容积的高炉为376座,其中大于1000m<sup>3</sup>以上高炉却只有110座,产铁量不足全国产量的50%。高炉大型化所具有的生产效率高、降低消耗、节约人力资源、提高铁水质量、减少环境污染等优点不能在我国高炉的现状上体现。我国在建的各类高炉两百多座,像曹妃甸项目这种拟建的高炉约30座。现有高炉平均使用寿命12年,今后高炉使用寿命目标为20年。表1列出了近8年我国高炉数量变化的表现情况,图1根据表1的数据,画出了高炉数量变化的曲线。从图1的曲线,我们可以直观地看出炉容大于1000m<sup>3</sup>级高炉从2003年开始,增长速度明显快于前几年,炉容300~1000m<sup>3</sup>

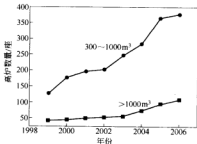


图1 1999~2006年高炉数量变化趋势图

级高炉,近几年比较平稳的增长,到2005年达到了这几年的顶点,2006年开始出现下滑的趋势,这很好地呼应了2005年7月颁布的《钢铁产业发展政策》中提出的建炉容1000 m<sup>3</sup>级以上高炉的要求。

2003年6月和2004年11月,中国钢铁工业协会对主要钢铁企业300 m<sup>3</sup>以上级高炉生产工序的基础自动化、过程自动化和L3级自动化或生产制造执行系统的自动化状况进行了调查,主要考察系统中的PLC数量、DCS数量、工控机数量、计算机数量和数学模型的数量,各生产装备的自动化水平、主要计算机和控制设备的型号。从调查结果看,我国主体钢铁企业的高

炉基础自动化程度均已达到100%。但高炉过程自动化程度仅为57.54%,其中500万t以上规模的钢铁企业也仅为69.92%。三级自动化更是只有5.97%。同时,我们应当清楚地看到,中国高炉过程自动化的计算机更多地起到数据汇总、过程监视和打印综合报表的作用,数学模型的适应性不强<sup>[2,3]</sup>。根据奥钢联芬兰有限公司2006年1月对我国高炉过程自动化的实际调查结果看,中国现有炉容1000 m<sup>3</sup>以上级高炉应用完整高炉专家系统的为26座,加上应用数学模型的高炉累计为44座。表2统计了我国现有高炉应用高炉专家系统情况。

表1 1999~2006年高炉数量变化情况

统计年份	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
>1000 m <sup>3</sup>	43	46	51	53	57	74	96	110
300~1000 m <sup>3</sup>	128	131	148	152	190	209	270	266
总计	171	177	198	202	247	283	366	376

表2 高炉应用高炉专家系统情况

公司名称	高炉座数	所占比例/%
西门子公司	奥钢联公司	3
	奥钢联芬兰公司	9
上海宝信软件股份有限公司	6	23
北京新思维公司	3	12
其他	5	19

### 3 烧结

烧结矿在我国高炉炼铁炉料结构中占有70%以上的比重,我国现有烧结机约330台,年烧结生产能力达3.5亿t以上。其中,小于90 m<sup>2</sup>的小型烧结机为243台,90~265 m<sup>2</sup>的中型烧结机为61台,大于265 m<sup>2</sup>的大型烧结机为26台<sup>[4]</sup>。表3统计了近20年来我国大中小型烧结机数量的变化情况。图2根据表3的数据,画出了烧结机数量变化的曲线。从图2的曲线,我们可以直观地看出在2003年,烧结面积小于90 m<sup>2</sup>的烧结机数量增长到了这些年的最大值,2003年后,有下滑的趋势。而大中型烧结机一直平稳增长。

2003年6月和2005年9月,中国钢铁工业协会对主体钢铁企业20 m<sup>2</sup>以上烧结机的自动化状况进行调查。从统计的数据看,到2005年,主体钢铁企业的基础自动化程度已达到100%。过程自动化程度约为55.3%,三级自动化仅为2.10%,整体自动化水平还有待提高<sup>[2,5]</sup>。在烧结机的自动化方面,改扩建的大中型烧结机都设置了较为完善的过程检测和控制设备,并采用计算机控制系统对全厂生产过程自动进行监视、操作、控制及生产管理<sup>[6]</sup>。根据奥钢联芬兰有限公司2006年1月对我国烧结过程控制的实际调查结果看,中国90 m<sup>2</sup>以上烧结机应用烧结监控系统或数学

模型的为37台。表4统计了我国现有90 m<sup>2</sup>以上烧结机应用烧结监控系统或数学模型的情况。

表3 近20年我国大中小型烧结机数量变化情况

统计年份	大型烧结机 265~500 m <sup>2</sup>	中型烧结机 90~265 m <sup>2</sup>	小型烧结机 <90 m <sup>2</sup>	烧结机 总数
1985年	台数	0	8	145
	比例	0	5.2%	94.8%
1998年	台数	6	32	243
	比例	2.1%	11.4%	86.5%
2003年	台数	14	49	250
	比例	4.5%	15.7%	79.8%
2006年	台数	26	61	243
	比例	7.9%	18.5%	73.6%

表4 90 m<sup>2</sup>以上烧结机应用烧结监控系统或数学模型情况

应用烧结监控系统公司	烧结机座数	所占比例
西门子公司	奥钢联公司	3
	奥钢联芬兰公司	10
国内大学	7	15%
钢厂和设计院	17	50%

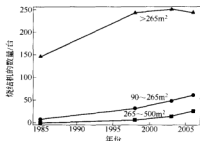


图2 1985~2006年大中小型烧结机数量变化趋势图

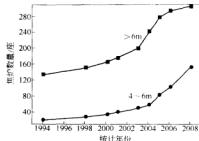


图3 1994~2008年高度大于4m焦炉数量变化趋势图

## 4 焦化

我国现有焦炉3000座，焦炭年生产量在2.9亿t。其中机械化焦炉2000余座，生产焦炭占焦炭总量的85%，而炭化室高度大于4m的机械化焦炉为250座。根据2005年钢铁工业协会统计，我国焦炭产量达到25412万t，约占世界焦炭总产量的54%。

截止到2006年9月，我国已有6m焦炉94座，产能占机焦炉总产能的16%左右。根据现有情况，中国预计再新建96座50孔的6m焦炉。中国现有大型机械化焦炉的焦炉使用寿命平均为30年，今后目标为50年<sup>[7,8]</sup>。

表5统计了近10年我国高度大于4m焦炉的发展情况。图3根据表5的数据，画出了高度大于4m的焦炉数量变化的曲线。从图3的曲线，我们可以直观地看出高度在4~6m的焦炉，近几年增幅趋于平缓。而高度不小于6m的焦炉，从2005年开始，增长幅度明显，今后将进一步增加。

我国焦炉的自动化，大中型焦炉都已经实现了生产过程的基础级控制，采用集散系统对温度、压力、流量、热值等焦炉生产过程数据进行采集与监控，实现实时数据的显示、报警、连锁等功能。我国目前正在推广的焦炉生产自动化技术包括焦炉加热计算机控制及管

理系统、焦炉机械动态自动识别炉号及到位控制系统、集气管压力综合控制系统、焦化厂生产管理计算机网络系统以及焦炉烘炉计算机自动测温与管理系统等。

## 5 结论

从前面的统计和分析可以直观地看出，我国高炉、烧结机和焦炉在国家政策的引导下，正逐步向大型化、装备现代化方向发展。近几年，我国钢铁企业正逐步淘汰落后小型的生产装备。在数学模型方面，高炉炉况预报模型、软熔带推断模型、炉料下降仿真模型、焦炉加热模型、原料场混匀专家系统和烧结配料专家系统等也在炼铁领域推广。

我国炼铁系统新建或改造的项目，自动化装备水平明显提高，但从人员素质、设备质量和维护等环节还有很多的工作要做，需要完善。

从总体上看，钢铁行业已经掌握了信息化，建设程序趋于规范，管理咨询、技术咨询、总体规划、可行性研究、基本设计、详细设计、开发实施等更完善，更加理性。

## 参考文献

- 王巍巍, 漆永新. 2001~2002年钢铁行业信息化发展概况. www.ciotimes.com \ 行业专栏 \ 钢铁机械.
- 孙德广. 冶金自动化技术现状和发展趋势. 冶金自动化, 2004, (1): 1~5.
- 翁宇庆. 我国冶金工业在新世纪最初几年的科技进步. 见: 中国钢铁年会论文集(1). 北京: 冶金工业出版社, 2003: 13~21.
- 漆永新. 我国钢铁工业信息化与自动化发展评述. 冶金管理, 2005, (4): 46~48.
- 马竹根. 信息化、自动化的进展与钢铁工业自动化. 冶金自动化, 2003, 27(增刊): 5~16.
- 唐先觉. 普迎我国烧结行业的大发展. 烧结球团, 2003, 5(28): 1~4.
- 郑文华, 于振东. 当前我国炼焦生产现状、问题和对策. 见: 2005年中国钢铁年会论文集, 北京: 冶金工业出版社, 2005: 131~134.
- 郑文华. 为现代化高炉生产优质焦炭. 见: 钢铁工业的前沿技术, 北京: 中国金属学会, 2000: 57~79(内部资料).

表5 近10年我国高度大于4m焦炉变化情况

统计时间	焦炉高度 $\geq 6$ m	焦炉高度4~6 m
1994-10	21	134
1998-12	27	150
2000-12	34	166
2001-12	40	176
2003-12	50	200
2004-12	58	242
2005-12	83	278
2006-12	约103	约295
2007~2008-12	约153	约305

# 澳洲新矿粉的烧结基础特性实验研究

王红伟 吴胜利 呼晓明 王琨 彭鹏 杨帆

(北京科技大学)

**摘 要:** 2007 年投放中国市场的澳大利亚铁矿粉,是一种特殊的烧结用混合矿粉。为了充分把握这种新矿粉的烧结行为和作用,本文考察其同化性、液相流动性、黏结相自身强度、SFCA 的生成特性、连晶固结强度等烧结基础特性,并与目前国内广泛使用的两种澳洲矿粉进行比较。本研究结果有助于中国钢铁企业通过烧结优化配矿有效使用这种新的铁矿粉资源。

**关键词:** 烧结 铁矿粉 烧结基础特性

## Experimental Study on the Sintering Basic Characteristics of the New Iron Ores from Australia

Wang Hongwei Wu Shengli Hu Xiaoming Wang Kun Peng Peng Yang Fan

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The new iron ores will be imported from Australia into Chinese market this year, is a special mixture iron ores used in the sinter. In order to master the sintering behavior and effect of the new iron ores adequately, the sintering basic characteristics of the new iron ores, including assimilability, fluidity of liquid phase, self-intensity of adhere phase, creating ability of SFCA, crystal intensity and so on are researched. During these experiments, the new iron ores is compared with other two Australian iron ores, which are widely used in China. The result of this research gives guidance to use the new iron ores effectively in optimizing ore proportioning of Chinese iron and steel corporation.

**Keywords:** sintering iron ores sintering basic characteristics

### 1 引言

随着钢铁工业的高速发展,全球优质的铁矿石资源日渐匮乏。国外铁矿粉生产企业为了确保矿产资源利用的可持续发展,在铁矿粉产品的设计上做了大量工作,通过不同类型铁矿粉的搭配来尽量满足钢铁生产企业对铁矿粉数量、质量的需求,从而出现了若干不同于传统产品的新矿粉。澳大利亚某大型矿山企业将在 2007 年度投放中国市场的铁矿粉,就是基于此背景下推出的特殊的烧结用混合矿粉。

对于即将上市的新澳矿,国内钢铁企业迫切需要获得各种有关此矿的技术信息。近年来,铁矿粉烧结基础特性的发现以及评价体系的创立,使得人们充分认识到铁矿粉烧结高温特性的重要性<sup>[1]</sup>。本文主要通过研究上述澳洲新矿粉的同化性、液相流动性、黏结相自身强度、铁酸钙生成性、连晶固结强度等烧结基础特性,并与目前国内广泛使用的两种澳洲矿粉进行比较,以此把握新矿粉的高温行为和作用,同时明确其与现

有澳矿粉的差别,为国内钢铁企业有效地使用这种新的铁矿粉资源以及实施相应的烧结优化配矿对策提供技术依据。

### 2 实验试样及方法

本实验所涉及的三种澳大利亚铁矿粉试样的化学成分如表 1 所示。2007 年将投放中国市场的新矿粉用代号 A 表示,而 B 矿粉是澳洲的赤铁矿类型的铁矿粉,C 矿粉则是澳洲的褐铁矿类型的铁矿粉。与常用的澳洲矿粉相比,新澳矿 A 是一种半褐铁矿类型的混合矿粉,与成分相对优良的 B 矿粉相比,新澳矿 A 的含铁品位有所降低,而  $\text{SiO}_2$  含量和烧损则有所升高。

实验方法基于微型烧结法,采用铁矿粉烧结基础特性研究方法进行实验<sup>[2-6]</sup>。烧结后的试样通过其他检测手段获得各种铁矿粉的同化性、液相流动性、黏结相自身强度、SFCA 的生成特性、连晶固结强度等的实验结果,其中 SFCA 的定量分析则依据岩矿相的数点法进行。



表1 实验所用三种澳矿的化学成分(%)

铁矿粉代号	TFe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P	S	I <sub>g</sub>
A	62.39	0.42	3.61	0.01	1.88	0.01	0.081	0.010	4.80
B	63.79	0.35	3.16	0.05	2.28	0.24	0.076	0.014	3.16
C	58.93	0.24	4.42	0.01	1.39	0.08	0.120	0.010	10.13

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 新澳矿A的同化性能及其比较

铁矿粉的同化性能,是通过测定铁矿粉与CaO在接触面上发生反应而开始熔化的“最低同化温度”予以评价<sup>[2]</sup>。新澳矿A的最低同化温度及其与其他矿粉的比较如图1所示。

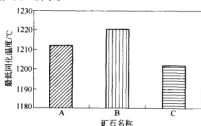


图1 新澳矿A的最低同化温度及其比较

由实验结果可以看出,新澳矿A的同化性与常用澳矿相似,最低同化温度较低,表现出高同化性特征。另外,新澳矿A的同化性相比于赤铁矿类型的B矿粉要更高一些,但与褐铁矿类型的C矿粉相比则同化性稍低。

分析认为,新澳矿A同化性较高的主要原因是它的半褐铁矿特征,其结晶水含量达到4%以上。另外,它的SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量介于两种常用矿粉之间也是造成同化性差异的原因。

烧结矿是以液相固结为主,同化性表征了铁矿粉在烧结条件下生成低熔点液相的能力,这一指标过低将不利于烧结混合料的固结,而过高则影响烧结层的热态透气性,这些都影响烧结矿的产质量指标。因此,在新澳矿A的配矿原则中,一方面是要注意与低同化性的矿粉(如巴西矿粉)搭配使用;另一方面,在用新澳矿A取代B矿粉时要注意调低烧结混合料的综合同化性,而在用新澳矿A替换C矿粉时则要适当调高烧结混合料的综合同化性。

#### 3.2 新澳矿A的液相流动性能及其比较

铁矿粉的烧结液相流动性能,可以通过“基于流动面积的黏度测定法”予以评价<sup>[3]</sup>。在相同温度和二元碱度下,新澳矿A的液相流动性及其与其他矿粉的比较如图2所示。

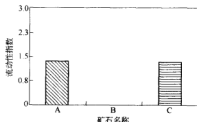


图2 新澳矿A的液相流动性及其比较

由实验结果可知,新澳矿A的液相流动性指数介于两种常用矿粉之间,属于较高流动性的矿粉;它与澳矿C矿粉相比,液相流动性要低,而比澳矿B矿粉明显增大。

分析认为,新澳矿A的半褐铁矿特征是造成其液相流动性较高的主要原因,而它的液相流动性介于其他两种同产地矿粉之间,是因为其在结晶水含量、SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量以及同化性方面均处于中间水平缘故。

烧结液相流动性表征的是铁矿粉在烧结条件下生成液相的流动状况,在液相生成数量一定的情况下随着液相流动性的增大,液相黏结范围将扩大,这将有助于烧结混合料的有效黏结。但是,过大的液相流动性会导致黏结层过度减薄,从而出现薄壁大孔的脆弱烧结矿结构。只有当烧结液相的黏度适宜时,有助于烧结矿形成微孔海绵状结构的有效固结,从而获得高质量的烧结矿。因此,在使用新澳矿A等量替代B矿粉时,可以改善烧结液相流动性,有助于烧结混合料的有效黏结,但在超量取代情况下,要注意调低烧结混合料的综合流动性;以新澳矿A替代C矿粉时,烧结液相流动性会有所降低,若原来烧结混合料的综合流动性偏高,则这样的调整将是有益的,除此之外则需要适当调高烧结混合料的综合流动性。

#### 3.3 新澳矿A的SFCA的生成特性及其比较

铁矿粉的SFCA的生成特性,是以模拟低温烧结后的试样在矿相显微镜下观察其SFCA生成情况以及矿相结构予以评价<sup>[4]</sup>。经过矿相组成的定量分析,确定出烧结矿中的复合铁酸钙生成量高,并且从矿相中看出铁酸钙形貌为针状交织结构,说明SFCA的生成特性良好,反之亦然。本实验在烧结温度1280℃试样二元碱度为2.0的条件下进行,新澳矿A的铁酸钙

的生成量及其与其他矿粉的比较如图3所示,矿相结构如图4~图6所示。

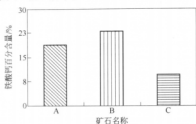


图3 新澳矿A的铁酸钙生成量及其比较

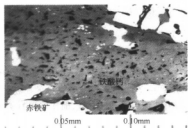


图4 A矿样的矿相结构

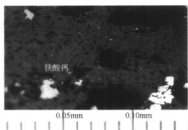


图5 B矿样的矿相结构

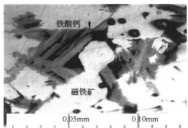


图6 C矿样的矿相结构

由实验结果可以看出,新澳矿A的铁酸钙生成量介于两种常用澳矿之间。它与褐铁矿类型的C矿粉相比,铁酸钙生成能力要高,而比赤铁矿类型的B矿粉要低。从矿相结构上可以看出,新澳矿A试样的微观特性也介于两种常用矿粉之间。

分析其可能的原因,认为主要有三个方面。首先,新澳矿A的同化性能和液相流动性能均介于两种常用矿粉之间;其次,因结晶水含量过高不利于铁酸钙生成,而新澳矿A的结晶水含量水平位于两种常用矿粉之间;再者,就与铁酸钙的生成有关的 $\text{SiO}_2$ 含量、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量而言,新澳矿A也位于中间水平。

铁酸钙的SFCA的生成特性表征的是铁酸钙在烧结过程中生成复合铁酸钙的能力。在使用新澳矿A等量替代B矿粉时,烧结中铁酸钙的生成量将减少,且针状交织结构将减弱,这不利于烧结矿固结强度的改善;而以新澳矿A替代C矿粉时,则SFCA的生成特性会有所改善。因此,在用新澳矿A替代B矿粉时,需要适当注意改善烧结矿的SFCA生成条件。

### 3.4 新澳矿A的黏结相自身强度及其比较

黏结相自身强度,是以测定黏附粉试样小饼烧结后的抗压强度予以评价<sup>[5]</sup>。在相同的烧结温度(1280℃)下,二元碱度 $R_2=1.8$ 、 $R_2=2.0$ 、 $R_2=2.2$ 时,新澳矿A的黏结相自身强度及与其他矿粉的比较结果如图7所示。

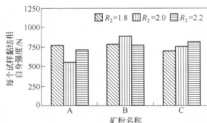


图7 新澳矿A在不同碱度下的黏结相强度及其比较

由实验结果中可以看出,在1.8碱度下,新澳矿A的黏结相自身强度,略低于赤铁矿类型的澳矿B,略高于褐铁矿类型的澳矿C;在2.0碱度下则明显低于澳矿B和澳矿C;在2.2碱度下也属于黏结相自身强度相对最低的情况。因此,整体而言,新澳矿A的黏结相自身强度要比传统上常用的两种澳矿低一些。

分析认为:一方面是因为新澳矿A属于半褐铁矿,含有较多的结晶水,而铁矿粉中的结晶水含量较高时,会使黏结相内残留气孔,从而导致其自身强度的降低;另一方面,新澳矿A的液相流动性并不是很高,生成的液相不能很好地填充气孔。由此导致了新澳矿A的黏结相自身强度相对低。

黏结相自身强度表征的是液相型烧结中黏结相在冷凝固后抵抗抗损的能力。在使用新澳矿A等量替代澳矿B或澳矿C时,有可能引起烧结矿固结强度的降低。因此,在使用新澳矿A时,一方面应当适当控制它的使用量,另一方面是注意与黏结相自身强度高的矿粉搭配使用。

### 3.5 新澳矿 A 的连晶固结强度及其比较

铁矿粉的连晶固结强度,是通过测定高温焙烧后的铁矿粉试样的抗压强度予以评价<sup>[6]</sup>。在相同的烧结温度(1280℃)下,恒温保持时间分别是 2 min、4 min、6 min,新澳矿 A 的连晶固结强度以及与其他澳矿的相互比较如图 8 所示。

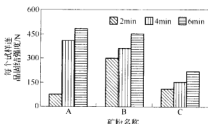


图 8 新澳矿 A 在不同保温时间下连晶固结强度及其比较

由实验结果可知,在连晶发育时间很短的情况下,新澳矿 A 的连晶固结强度弱于澳矿 B 和澳矿 C,但在保温时间 $\geq 4$  min 时,新澳矿 A 的连晶固结强度要明显高于澳矿 B 和澳矿 C。

分析连晶固结强度的影响因素可知:一方面,结晶水挥发后留下的气孔将不利于铁矿粉连晶的发展;另一方面,结晶水的受热分解有可能促使铁矿物晶格活化,从而有利于提高铁矿粉的连晶固结强度。由于新澳矿 A 存在部分结晶水,且含量并不很高,所以正面作用克服了负面影响,从而表现出相对高的连晶固结强度。

铁矿粉的连晶特性是指铁矿粉在造块过程中依靠铁矿物之间的晶键连接获得固结强度的能力。需要指出的是:不同于球团矿,对于烧结矿而言,因为连晶固

结的作用毕竟比例很小,所以应该在烧结配矿中优先考虑其他烧结基础特性。只有在其他特性需求满足的前提下,再适当考虑这一连晶固结特性。对于球团矿的优化配矿而言,这一连晶固结特性则是必须非常重视的高温特性。

### 4 结论

(1) 新澳矿 A 是一种半褐铁矿类型的混合矿,其同化性能较高,液相流动性中等,SFCA 的生成特性较好,黏结相自身强度较低,连晶固结强度较强。配矿时,要注意与同化性能弱,黏结相自身强度高的铁矿粉搭配使用;

(2) 若用新澳矿 A 替代常用澳矿 B,有利于改善烧结混合料的液相流动性,但要通过配矿改善烧结混合料的黏结相自身强度和 SFCA 的生成特性;

(3) 若用新澳矿 A 替代常用的澳矿 C,有利于改善烧结混合料的 SFCA 的生成特性,但要通过配矿提高烧结混合料的黏结相自身强度和液相流动性。

### 参考文献

- 1 吴胜利,刘宇,杜建新,米坤,林鸿.铁矿石的烧结基础特性之新概念.北京科技大学学报,2002,24,(3):254~257
- 2 吴胜利,刘宇,杜建新,米坤,林鸿.铁矿石与 CaO 同化能力的试验研究.北京科技大学学报,2002,24,(3):258~261
- 3 吴胜利,杜建新,刘宇.铁矿粉烧结液相生成特性的评价.见:冶金研究.北京:冶金工业出版社,2002:18~22
- 4 吴胜利,王军,杜建新.铁矿粉自身铁酸钙生成特性的基础研究.见:冶金研究.北京:冶金工业出版社,2003:17~21
- 5 吴胜利,邱爱华,刘宇,杜建新,刘永顺,张典波,万海明.铁矿粉黏结相自身强度的试验研究.见:2002 年全国炼铁生产技术会议暨炼铁年会文集,2002:403~406(内部资料)
- 6 吴胜利,刘芳,杜建新,刘宇,万海明.铁矿粉的铁矿物连晶特性的试验研究.见:冶金研究.北京:冶金工业出版社,2004:26~30

# 褐铁矿类型铁矿粉微观特性的实验研究

王 琨 吴胜利 呼晓明 王红伟 陈东峰

(北京大学)

**摘 要:** 运用 X 衍射、扫描电镜等实验方法,研究了四种进口褐铁矿类型铁矿粉的含铁矿物组成、晶体形貌、结晶粒度、脉石赋存状态等。根据实验结果,分析了各种矿样的微观特性与其烧结行为之间的关系,探讨了基于微观特性互补的优化配矿原则,为提高廉价的褐铁矿在烧结配矿中的比例提供技术依据。

**关键词:** 褐铁矿 X 衍射 扫描电镜 微观特性 烧结

## Experimental Study on the Microscopic Characteristics of the Limonite Iron Ores

Wang Kun Wu Shengli Hu Xiaoming Wang Hongwei Chen Dongfeng

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Taking the examples of four kinds of limonite iron ores abroad, this paper study their microscopic characteristics on iron mineral type, crystal shape, crystal size, gangue mineral state and so on by the experimental methods of XRD and SEM. According to the experimental results, analyze the relation between their microscopic characteristics and sintering behaviors, and discuss the optimized burden principle on the basis of mutual complement with microscopic characteristics. It will offer technological support for increasing the proportioning of the keen limonite in sintering burden.

**Keywords:** limonite XRD SEM microscopic characteristics sintering

## 1 引言

精料是高炉炼铁发展的基础,在我国高炉的人炉含铁原料中,烧结矿的比例高达 80%。烧结生产过程中,原料成本占烧结矿总成本的 80%<sup>[1]</sup>,在保证烧结矿质量的前提下,提高廉价的褐铁矿在烧结混合料中的配比是钢铁企业降低烧结矿成本的有效措施之一。

褐铁矿类型的铁矿粉含有大量的针铁矿,一般含铁量为 50%~59%<sup>[2]</sup>。虽然褐铁矿中的结晶水在烧结过程中受热脱除,含铁品位可以得到提高,但是由于结晶水的分解需要吸收热量,而且结晶水分解脱除后会使本身就疏松多孔的褐铁矿形成更多的孔隙,导致烧结速度慢、能耗高、烧结矿强度差、成品率低等<sup>[3]</sup>,因此褐铁矿在烧结过程中的大量使用成为亟待解决的技术难题。

针对褐铁矿影响烧结过程的情况,前人做了大量的研究,但大多局限在褐铁矿的配加量及工艺措施等宏观认识方面,而在分析褐铁矿自身的微观特性以把

握其影响机理,从而寻求有效的技术对策等方面的研究甚少。为此,本文通过对四种国外进口的褐铁矿类型的铁矿粉进行微观特性的研究,把握其影响烧结过程的内在机理,为在烧结配矿中大量使用廉价的褐铁矿提供基础信息和技术依据。

## 2 实验试样及方法

本实验以磨细的矿粉作为研究对象。将矿样烘干,取适量进行研磨至 0.074 mm (200 目)后送样分析。

实验研究采用 X 射线衍射分析和扫描电子显微镜分析的方法。X 射线衍射分析法主要是对矿样的矿物组成进行鉴定,扫描电镜分析主要是提供矿样显微结构方面更为详细的信息。所使用的 X 射线衍射分析仪器型号为 D/MAX-2500;扫描电镜的型号为 LEO-435VP。

本实验所用的原料来源于国内某大型钢铁企业的四种进口褐铁矿类型铁矿粉。其中,A 和 B 属于结晶水较高含量的矿粉,C 和 D 属于结晶水中等含量矿粉。主要化学成分如表 1 所示。

表1 实验所用铁矿粉的化学成分(%)

矿粉简称	TFe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	S	P	Ig
A	58.93	0.24	4.42	0.01	1.39	0.08	0.05	0.01	0.12	10.13
B	58.18	0.19	5.28	0.01	1.38	0.08	0.05	0.01	0.09	10.39
C	62.13	0.33	3.99	0.04	2.24	0.06	0.27	0.03	0.21	4.38
D	60.70	0.32	4.01	0.02	2.63	0.06	0.09	0.04	0.17	6.1

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 X射线衍射结果

X射线衍射是利用高能电子束轰击固体样品表面,产生被激发元素的特征X射线。由于不同元素所产生特征X射线的波长有明显的差别,从而可以反映出样品中的存在物质形式。实验所用矿粉样品的X射线衍射分析图如图1~图4所示。

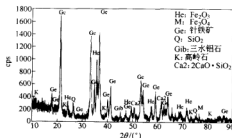


图1 A矿样X衍射图

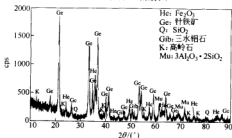


图2 B矿样X衍射图

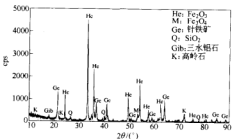


图3 C矿样X衍射图

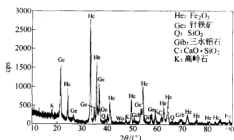


图4 D矿样X衍射图

根据四种矿粉样品的X射线衍射图可知:

(1) A和B的衍射图中针铁矿的衍射峰多且峰值明显高于其他成分,A的最高峰强度为1700 cps,B的最高峰强度为1840 cps,B强于A,且两图中相对突出的峰都为针铁矿衍射峰,说明该两种矿粉中的铁矿物大量以针铁矿的形式存在。

(2) C和D的衍射图中赤铁矿的衍射峰多且峰值较高,说明铁矿物主要是以赤铁矿的形式存在。但是针铁矿的衍射峰也较为明显,C的最高峰强度为1326 cps,D的最高峰强度为1566 cps,说明该两种矿粉中针铁矿数量也占一定的比例。

(3) 对进口铁矿粉来说,铁矿物中的主要脉石矿物是SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。从所含脉石的赋存状态的角度看,高岭石的衍射峰相对较多且峰值较高,明显多于其他类型的脉石矿物。说明SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主要是以化合物高岭石的形式存在,少量的SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分别以石英和三水铝石的形式分布在矿粉中。

#### 3.2 扫描电镜结果

扫描电镜的工作原理是:高能电子束轰击固体样品表面时,可以产生被激发物的二次电子和背散射电子。应用二次电子和背散射电子所表达的信息,可以对被测物质的微观特征进行测定。

矿粉样品的微观形貌如图5~图8所示,根据观察的需要,选择了不同的放大倍率。

对以上结果进行分析后,可以对四种铁矿粉的微观特征做出如表2所示的归纳。

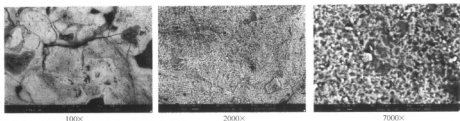


图5 A试样微观形貌图

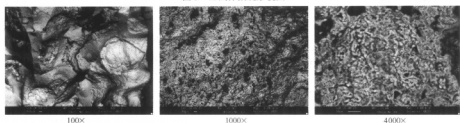


图6 B试样微观形貌图

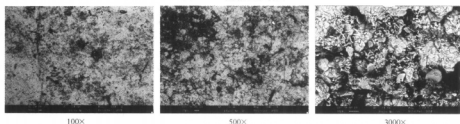


图7 C试样微观形貌图

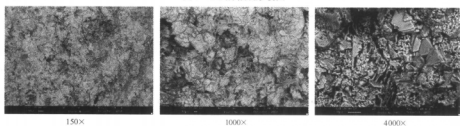


图8 D试样微观形貌图

表2 铁矿粉显微结构鉴定结果

样品	平均粒径/ $\mu\text{m}$	晶体形貌	样品	平均粒径/ $\mu\text{m}$	晶体形貌
A	1	豆状	C	6	片状/豆状
B	2	豆状	D	8	片状/豆状

### 3.3 实验结果分析

实验所用四种矿粉中铁矿物的数量占绝对比例,其存在状态决定了铁矿物的自身特性。因此,铁矿粉中铁矿物的存在状态必然对其烧结基础特性<sup>[4]</sup>有重要

的影响:

(1) 对矿粉同化性的影响。如果铁矿粉的结晶粒度小、孔隙率高且晶体形貌呈豆状结构时,对铁矿粉的同化性有促进作用。这是因为矿粉的结晶粒度小、晶格活化所需能量就小,在相同的条件下,使铁矿粉的同化反应更容易进行;矿粉的孔隙率高、晶体形貌呈豆状结构时,可改善同化反应的动力学条件,从而可提高矿粉的同化性。

(2) 对矿粉液相流动性的影响。一般而言,铁矿物的结晶粒度小,则与  $\text{CaO}$  发生同化反应而生成低熔点

液相的能力加强,从而有利于提高铁矿粉的液相流动性。另外,矿粉的孔隙率高、晶体形貌呈豆状结构时,反应的动力学条件得以改善,有助于提高液相流动性。

(3) 对矿粉黏结强度的影响。如果铁矿物的结晶颗粒小且均匀,可以改善黏结的生成条件,并得到相对多的铁酸钙物相,从而有利于黏结强度的提高;晶体形貌呈豆状结构、孔隙率高时,会增大黏结相中的孔洞,故对黏结相结构强度有负面的影响。通常,后者的影响一般占主导地位,即:褐铁矿类型的铁矿粉黏结相强度较低。

(4) 对矿粉铁酸钙生成特性的影响。如果铁矿物结晶颗粒小、孔隙率高、晶体形貌呈豆状结构时,有利于  $\text{CaO}$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相互反应,故对铁矿粉的铁酸钙生成能力有促进作用。反之,结晶颗粒粗大、孔隙率低、晶体形貌呈片状等结构时,铁酸钙生成的热力学、动力学条件受到影响,从而不利于矿粉铁酸钙生成特性的改善。

(5) 对矿粉连晶特性的影响。如果铁矿物晶体颗粒小且均匀,有利于矿粉间靠发展连晶来固结,主要是因为颗粒小的晶粒活性高、反应性好,而颗粒大的晶粒则没有这方面的优势。孔隙率高,一方面由于高孔隙率可以减小还原性气体通过的阻力,有利于为连晶的产生创造初始条件,因此在一定程度上促进了晶体间的连晶;但另一方面,如果孔隙率过高,有可能导致晶体间的接触面积降低,从而可能不利于连晶的产生。在一般情况下,高孔隙率对连晶的负面影响起主要作用,因此褐铁矿的连晶强度较低。

铁矿粉中脉石赋存状态对其在烧结过程中的行为和作用也有重要影响。例如,如果铁矿粉中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以高岭石而不是以三水铝石的形式存在,同时  $\text{SiO}_2$  也不以游离态石英存在时,则由于高岭石具有较高的反应活性,与  $\text{CaO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  更容易生成低熔点的液相体系,降低了液相的粘度,易形成强度较好的硅铝铁酸盐液相体系,对铁矿粉同化性、液相流动性、黏结相自身强度和铁酸钙生成特性有促进作用。

对于本文研究的四种进口铁矿粉而言,由于含铁品位高,脉石含量很少,再加之四种矿粉试样中脉石的赋存状态都是以化合物高岭石形式为主,因此本文主要从铁矿粉的微观特性出发予以讨论。

根据铁矿物的显微状态对烧结特性的影响,并结合四种矿样的微观特性分析结果,可以对褐铁矿类型的铁矿粉烧结性能进行评价,并探讨其合理的配矿原则。

矿样 A 和 B 同属于针铁矿含量很高的矿粉,其结晶颗粒小、晶体形貌呈豆状且粒径分布均匀,这些微观状态决定了它们均具有很高的同化性、液相流动性和铁酸钙生成性。针铁矿被加热到  $300\sim 500^\circ\text{C}$  时,结晶水分解脱除,使其结构变得更加疏松多孔<sup>[5]</sup>,由此决定了矿样 A 和 B 的黏结相强度、连晶强度均相对低。因

此,在使用这两种铁矿粉进行烧结合矿时,应该与具有结晶颗粒粗大、晶体形貌呈块状且烧损小、孔隙率但等微观结构的矿粉搭配使用,例如巴西矿,因为其在烧结基础特性方面与矿样 A 和 B 会有互补性。另外,若在烧结合矿不足或铁酸钙生成性不佳的情况下,可依据具体情况,配入适量的矿样 A 或 B 以改善烧结合矿质量。

矿样 C 和 D 平均晶粒较大,晶体形貌呈片状,豆状,粒径分布不均匀,与矿样 A 和 B 的微观结构有明显差异。造成这种差异的原因是矿样 C 和 D 中的铁矿物均以针铁矿(豆状)和赤铁矿(片状)共存的形式组成,而且针铁矿的晶体粒度与赤铁矿的晶体粒度差别较大。在这种微观结构下,决定了它们具有比矿样 A 和 B 相对低的同化性、液相流动性和铁酸钙生成性,以及相对高的黏结相强度和连晶强度。另一方面,由于它们含有一定数量的针铁矿,故与其他赤铁矿类型的铁矿粉相比,仍具有易产生低熔点液相以及固结强度弱的特征。因此,在使用这两种矿粉作为烧结原料时,也应注意使用微观结构互补的矿粉与其进行合理搭配。

综合以上分析,四种矿粉的显微结构对其自身的烧结特性有着不同的影响。对于正面的作用,可在保证烧结整体指标的前提下加以利用,从而通过增加其配入量,改善烧结过程和降低烧结成本;对于负面的影响,应该选择不同铁矿粉进行合理的搭配,以弥补不利之处。

## 4 结论

(1) 矿样 A 和 B 属于褐铁矿,铁矿物主要为针铁矿;矿样 C 和 D 中铁矿物以赤铁矿和针铁矿共存,属于半褐铁矿;脉石矿物以高岭石为主要形式存在于这四种矿样中,并有少量石英和三水铝石。

(2) 矿样 A 和 B 结晶颗粒小,晶体形貌呈豆状且粒径分布均匀;矿样 C 和 D 结晶颗粒相对较大,晶体形貌呈片状及豆状,粒径分布不均匀。

(3) 褐铁矿类型的铁矿粉具有生成液相能力强、固结强度差的特点。依据烧结互补性原理,选择微观特性与其互补的矿粉搭配使用,是增大这类廉价铁矿粉使用量的技术对策。

## 参考文献

- 王久勇.国内外烧结生产应用褐铁矿的现状及其承钢的实验室试验研究.承钢技术,2006(2-3):27-30
- 王筱雷.钢铁冶金学(炼铁部分),第2版.北京:冶金工业出版社,2000:6-8
- 周国凡,毕学工,蒋德明.全褐铁矿烧结的试验研究.钢铁研究,2006,34(1):4-6
- 吴胜利,刘宇,性建新,米坤,林涛.铁矿粉的烧结基础特性之新概念.北京科技大学学报,2002,24(3):254-257
- 伍建军.褐铁矿烧结生产.烧结球团,1991,(4):56-59



# 若干铁矿粉的气孔率及气孔孔径分布研究

杨帆 吴胜利 陈辉

(北京科技大学)

**摘要:** 铁矿粉自身特性影响烧结矿的冶金性能, 铁矿粉的气孔率是其重要的自身特性。本文基于气体吸附法, 提出了测量铁矿粉气孔率的新方法, 测定了五种铁矿粉的气孔率及气孔孔径分布情况。在此基础上, 讨论了铁矿粉气孔率对烧结制粒和烧结矿强度的影响; 结合气体分子扩散理论, 研究了铁矿粉孔径分布对其还原性的影响。结果表明, 各种铁矿粉的孔径分布不同, 还原气体分子扩散方式所占的比例随之不同, 并推断其为导致铁矿粉还原性差异的原因之一。

**关键词:** 铁矿粉 气孔率 孔径分布 还原性

## Research on Porosity and Pore Size Distribution of Several Kinds of Iron Ores

Yang Fan Wu Shengli Chen Hui

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Iron ores' self-characteristics have effects on metallurgical properties of sintering ores. Porosity is iron ores' important self-characteristics. A new way to measure porosity of iron ores was presented basing on the gas adsorption method. Results of porosity and pore size distribution of five kinds of iron ores were listed. According to the results, effects of porosity on pelletization and sinter strength were discussed. Basing on the theory of gas molecular diffusion, effects of pore size distribution on reducibility were studied. Results showed that proportion of the mode of molecular diffusion was different with the different pore size distribution, and the proportion was one of factors that influenced reducibility of iron ores.

**Keywords:** iron ores porosity pore size distribution reducibility

## 1 引言

近年来, 随着我国钢铁产量的大幅度增长, 铁矿石需求量迅猛增加。然而, 国内铁矿石产量的增幅却不大, 铁矿石供应不足的问题日益突出。同时, 国外铁矿石大量进口, 使钢铁生产所有的铁矿石来源、结构、品质等发生了较大的变化<sup>[1]</sup>。这样, 不可避免地, 对烧结及炼铁产生一系列的问题, 如配加澳大利亚马萨杰粉后易产生过熔问题及影响烧结生产的热态透气性, 对烧结产、质量产生不利的影响; 巴西精粉配比的提高会产生转鼓指数下降、成品矿细粒级增加的问题<sup>[2]</sup>。如何利用好国内外的铁矿石, 前人已从铁矿粉自身特性的角度进行了大量的研究<sup>[3]</sup>, 而就铁矿粉本身的质地、气孔孔径及其分布的研究未见有详细的报道。

不同种类的铁矿粉, 由于成矿的地质作用不同, 在成矿过程中所受的压力、温度及环境等其他因素的影响也不同, 故反映在各自的矿物组成和显微结构上有很大差异。如铁矿粉在成矿中所受的压力较大时, 铁矿粉的孔隙率就小, 质地也就比较致密。而铁矿粉质地、孔隙率方面的差异对冶金性能的影响则有待于进一

步研究。因此, 有必要对铁矿粉的气孔状况进行研究。

先进的 AUTOSORB-1-C-TCD 气体吸附分析仪的问世, 为更好地检测铁矿粉内部气孔的分布状况提供了可能性。本文将利用该设备并结合铁矿粉样品的真体积计算, 探索铁矿粉气孔率分析的新方法, 并利用该方法得到五种铁矿粉的气孔率及孔径分布状况。根据检测结果, 讨论铁矿粉气孔状况对烧结生产可能的影响。

## 2 试验原料及试验方法

### 2.1 试验原料

试验共用五种铁矿粉,  $A_1$  和  $A_2$  为两种澳大利亚矿,  $B_1$  和  $B_2$  为两种巴西矿,  $M$  为国内精矿。表 1 列出了五种铁矿粉的粒度组成, 表 2 列出了五种铁矿粉的化学成分。

表 1 五种铁矿粉的粒度组成 (%)

粒 度	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$M$
>2 mm	50.29	49.71	46.07	49.76	0
<0.5 mm	21.31	32.71	33.74	32.65	100

表 2 五种铁矿粉的化学成分 (%)

名 称	TFe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P	S	烧 损
A <sub>1</sub>	57.87	0.40	4.18	0.470	0.051	1.59	0.05	<0.01	0.027	0.040	0.011	10.71
A <sub>2</sub>	64.00	0.46	2.97	0.280	0.051	1.73	0.07	<0.01	0.025	0.040	0.014	2.57
B <sub>1</sub>	66.53	0.10	1.32	0.036	0.032	0.79	0.61	<0.01	0.037	0.040	0.008	1.63
B <sub>2</sub>	64.05	1.07	4.35	0.052	0.036	0.73	0.18	<0.01	0.027	0.040	0.010	1.75
M	64.09	28.51	3.26	1.320	0.76	0.39	1.43	0.119	0.134	0.056	1.680	1.81

## 2.2 试验方法

排汞法和气体吸附法是测量铁矿粉气孔率的两种主要方法。排汞法原理简单,试验速度快,是测量中孔和大孔的标准方法,且主要用于测量直径大于 0.5 μm 的大孔。另外,汞是一种剧毒物质,吸入汞蒸气,会中毒。气体吸附法在测量铁矿粉气孔体积时,除了操作简单、测量准确等特点外,还具有内置微处理器全自动操作、测量范围宽和无毒害的优点。

经分析,铁矿粉中孔径大于 400 nm 以上的气孔很少,另外,对孔径小于 400 nm 的气孔状况的研究未见文献报道。基于两种检测方法的特点,本试验选用气体吸附法来检测铁矿粉的气孔状况,所用设备为美国康塔公司的 AUTOSORB-1-C-TCD 气体吸附分析仪,如图 1 所示。



图 1 AUTOSORB-1-C-TCD 气体吸附分析仪

## 3 铁矿粉气孔率及孔径分布检测原理

### 3.1 气孔率的概念

铁矿粉内部存在许多形状及大小不同的气孔,这些气孔分为三类:(1)一侧封闭,另一侧和外界相通的开口气孔;(2)封闭在铁矿粉颗粒中不与外界相通的闭口气孔;(3)穿通铁矿粉颗粒的贯通气孔。

一般情况下,将贯通气孔并入开口气孔称显气孔,闭口气孔较少且难以进行直接测定。这样,气孔率  $\varepsilon$  用显气孔率表示,显气孔率是指铁矿粉中的开口气孔总体积占试样总体积的百分比。

### 3.2 气体吸附法检测气孔率及孔径分布的原理

气体吸附分析仪测量铁矿粉的开口气孔总体积及其孔径分布。先将铁矿粉磨至 0.074 mm (200 目)以下细粉,称取一定质量的试样装入脱气站进行脱气处理:100℃下,真空脱气 1 h,除去试样的表面水分及附着物;而后升温到 300℃,真空脱气 12~16 h,进一步对试样杂质进行清理。然后,将试样装入气孔分析站,启动升温程序,对试样进行孔径分布及相应孔径下气孔体积的检测。试样检测是在恒定温度 -195℃,充入氮气和氩气的条件下进行。

根据 BET 吸附理论:

$$\frac{p}{V_s(p-p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

$$V_{\text{气孔}} = \sum_i V_s \quad (2)$$

式中  $V_{\text{气孔}}$ ——试样的开口气孔总体积, mL/g;

$V_s$ ——压力  $p$  下所吸附的气体体积, mL/g;

$V_m$ ——形成气体吸附层所需要的气体体积, mL/g;

$C$ ——BET 常数;

$p/p_0$ ——气体相对压力。

可以得到试样的开口气孔总体积。

### 3.3 铁矿粉气孔率的求解

气体吸附法不能得到传统意义上的气孔率(%),它只能测出单位质量铁矿粉中所含开口气孔的总体积(mL/g)。因此,有必要将其转化为传统意义上无量纲的气孔率,其表达式如下:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{气孔}}}{V_{\text{气孔}} + V_{\text{真}}} = 1 - \frac{V_{\text{真}}}{V_{\text{气孔}} + V_{\text{真}}} \quad (3)$$

式中  $\varepsilon$ ——气孔率, %;

$V_{\text{气孔}}$ ——AUTOSORB-1-C-TCD 检测出的气孔体积, mL/g;

$V_{\text{真}}$ ——铁矿粉中各组元的真体积累加和, mL/g。

依据铁矿粉的化学成分(如表 2 所示)及其真密度值,可以得到铁矿粉中各组元的真体积,而其累加和即为单位质量铁矿粉的真体积:

$$V_{\text{真}} = \sum_i V_i \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

式中  $i$ ——铁矿粉中  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等组元;  
 $V_i$ ——铁矿粉中各组元的真体积,  $\text{mL/g}$ 。

#### 4 试验结果

根据测量气孔率的新方法,试验考察的五种铁矿粉的气孔率如表3所示。

表3 五种铁矿粉的气孔率结果

名称	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	M
孔隙/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.1935	0.062	0.04506	0.02786	0.01676
气孔率/%	40.44	22.29	17.93	11.68	7.55

从表3中可以看出,五种铁矿粉的气孔率存在明显的差别:两种澳矿的气孔率成倍地高于两种巴西矿的气孔率,国内矿M的气孔率最低。同一国家的铁矿粉也存在差别:澳矿 $A_1$ 的气孔率成倍地高于 $A_2$ 的气孔率,巴西矿 $B_1$ 的气孔率高于 $B_2$ 的气孔率。

#### 5 结果讨论

铁矿粉的气孔率及孔径分布影响着烧结过程及产品质量的优劣:(1)决定烧结制粒过程吸收水的能力,影响制粒的配水量及制粒效果,进而影响烧结过程的透气性;(2)由于铁矿粉中气孔的存在,核矿石的气孔将“吸收”部分烧结过程中所形成的液相,使得有效液相数量减少,进而影响烧结的质量;(3)通常情况下,铁矿石还原主要受扩散环节控制,高气孔率的铁矿粉有较大的气体通道,使扩散阻力减小,因而高气孔率将有利于还原性的提高,其原因主要是由于气孔孔径大小及体积不同造成的。对于同一还原气体来讲,气孔直径的大小将决定气体分子的扩散方式,如是分子扩散还是克努森(Knudsen)扩散,气体分子扩散方式的不同将为铁矿石提供不同的还原条件。

##### 5.1 五种铁矿粉气孔率对烧结的影响

如表3所列,五种铁矿粉气孔率大小顺序为: $A_1 > A_2 > B_1 > B_2 > M$ 。

$A_1$ 矿和 $A_2$ 矿气孔率较高,当烧结生产配加澳矿时,一方面应增加制粒时的加水量;另一方面,由于 $A_1$ 矿和 $A_2$ 矿大于2 mm的粒级比例较高,分别为50.29%和49.71%(如表1所列),主要充当烧结生产时的核矿石。核矿石中的气孔会“吸收”液相,这将引起烧结矿的强度降低,因而 $A_1$ 矿和 $A_2$ 矿的配加量不宜过高。 $A_1$ 矿和 $A_2$ 矿相比, $A_1$ 矿宜低于 $A_2$ 矿的配加量。

$A_2$ 和 $B_2$ 相比,尽管其含铁品位相当,但 $A_2$ 矿的气孔率高于 $B_2$ 矿的气孔率。当烧结生产配加这两种铁矿粉时,一方面应注意制粒时加水量的调整;另外,大于2 mm和小于0.5 mm粒级的比例也相当,因而考

虑烧结矿的强度稳定, $B_2$ 矿可高于 $A_2$ 矿的配加量。

$B_1$ 和 $B_2$ 相比, $B_1$ 的气孔率高于 $B_2$ ,而粒度组成上相差不大且大于2 mm的粒级比例较高。因而,两种巴西矿的配比宜高于两种澳矿的配比,以获得稳定的烧结矿强度,而 $B_1$ 矿的配比可高于 $B_2$ 矿。

国产M矿的气孔率较低,且全部为细粒级矿粉,主要充当烧结制粒的粘附粉。因而当配加M矿时,一方面注意加水量不宜过大;另外,由于气孔率较低,不利于产生流动性较强的液相,故配加量不宜过高。

##### 5.2 五种铁矿粉孔径分布对还原性的影响

铁矿石种类和性质对还原性的影响,主要是矿石的气孔率、形状因素和迷宫系数等的不同造成了实际反应界面的大小及有效扩散系数的差别,从而形成了不同矿石还原性的差异。而在矿石性能的诸因素中,气孔率的影响最为显著,这其中主要是与外部环境连通的开口微气孔。未反应核模型得知,在高炉内气氛下(700℃,  $3.4 \times 10^5$  Pa),铁矿粉的还原反应多为扩散控制,因此,还原气体的扩散方式(是分子扩散还是克努森(Knudsen)扩散)在很大程度上决定着还原速率的大小。以下将讨论铁矿粉孔径分布对还原性的影响。

5.2.1 气体在铁矿粉孔隙中扩散的相关理论  
 据有关文献<sup>[4]</sup>,气体平均自由行程 $\lambda$ 可表示为:

$$\lambda = (\sqrt{2}n\pi d^2)^{-1} \quad (5)$$

$$n = p/(kT) \quad (6)$$

式中  $\lambda$ ——气体分子平均自由行程,m;

$d$ ——分子的有效碰撞直径,m;

$n$ ——分子浓度, $\text{m}^{-3}$ ;

$p$ ——压力,Pa;

$T$ ——绝对温度,K;

$k$ ——玻耳兹曼常数。

考虑到高炉内的还原气体以CO为主,按式(5)和式(6)可得到CO气体分子的平均自由行程: $\lambda_{\text{CO}} = 48.44$  nm。据文献<sup>[5]</sup>可知,气体在固体的孔隙内扩散时,扩散系数与孔径大小相关,孔径大于气体分子的平均自由行程时,是分子扩散;而孔径小于气体分子的平均自由行程时,为克努森扩散。基于上述理论,研究铁矿粉的孔径分布对还原性的影响成为可能。

##### 5.2.2 铁矿粉孔径分布对还原性的影响

依据上述还原气体分子平均自由行程值,铁矿粉孔径分布的检测结果分为两部分(列于表4)。

表4 五种铁矿粉孔径分布(%)

孔径分布	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	M
$d_{\text{气孔}} > \lambda_{\text{CO}}$	74.31	78.69	64.31	68.24	69.67
$d_{\text{气孔}} < \lambda_{\text{CO}}$	25.69	21.31	35.69	31.76	30.33

注: $d_{\text{气孔}} > \lambda_{\text{CO}}$ 为直径大于CO分子自由行程的气孔体积百分比;

$d_{\text{气孔}} < \lambda_{\text{CO}}$ 为直径小于CO分子自由行程的气孔体积百分比。

从表4中数据可以看出,五种铁矿粉的气孔大部分为孔径大于48.44 nm的孔,且两种澳矿孔径大于48.44 nm的孔的比例要高于两种巴西矿,M矿孔径大于48.44 nm气孔所占比例和巴西矿相差不多。基于上述气体分子扩散理论,可推断还原五种铁矿粉的气体扩散方式以分子扩散为主,相应地孔径小于48.44 nm的孔的气体扩散方式为克努森扩散。另外,铁矿粉要达到高还原性,希望得到还原气体的扩散方式为分子扩散,其原因在于分子扩散的扩散系数要高于克努森扩散的扩散系数。本研究中五种铁矿粉的气孔恰能满足这一要求,但还原不同铁矿粉的气体以分子扩散方式扩散所占比例是不同的,这也许是引起铁矿粉还原性不同的原因之一。

图2和图3示出五种铁矿粉气孔孔径分别大于和小于48.44 nm的气孔率分布情况。

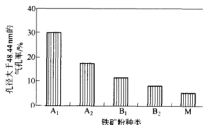


图2 五种铁矿粉孔径大于48.44 nm的气孔率

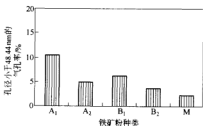


图3 五种铁矿粉孔径小于48.44 nm的气孔率

由图2和图3可知,尽管这五种铁矿粉中大部分为孔径大于48.44 nm的气孔,但是不同的铁矿粉中孔

径大于48.44 nm的气孔率是不同的: $A_1 > A_2 > B_1 > B_2 > M$ 。因而可以推测,还原铁矿粉的气体以分子扩散方式扩散的比例也有相同的顺序。同样地,孔径小于48.44 nm的气孔率也存在差别: $A_1 > B_1 > A_2 > B_2 > M$ 。与孔径大于48.44 nm的气孔率分布情况不同的是: $B_1$ 矿中孔径小于48.44 nm的气孔率要高于 $A_2$ 矿,相应地,还原 $B_1$ 矿的气体以克努森扩散方式扩散的比例也要高于 $A_2$ 矿。这样,还原铁矿粉的气体以克努森扩散方式扩散的比例顺序为 $A_1 > B_1 > A_2 > B_2 > M$ 。由 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 分子扩散的相关理论可知:本研究中,还原气体CO以分子扩散方式扩散的可能性要远大于克努森扩散方式。由此,可推断两种澳矿的还原条件要好于两种巴西矿的还原条件,而国内M矿的还原条件最差。

## 6 结论

(1) 基于气体吸附法,提出了检测铁矿粉气孔率的新方法;

(2) 不同铁矿粉气孔率不同,本研究中两种澳矿( $A_1$ 和 $A_2$ )有较高的气孔率,两种巴西矿( $B_1$ 和 $B_2$ )的气孔率居中,国内矿M的气孔率较低;

(3) 本研究中五种铁矿粉 $d_{\alpha_{H_2}} > \lambda_{CO}$ 的比例均高于60%,使得还原铁矿粉的CO以分子扩散方式为主,而不同铁矿粉中 $d_{\alpha_{H_2}} > \lambda_{CO}$ 的比例不同,导致CO以分子扩散方式扩散的比例不同,这也许是引起铁矿粉还原性不同的原因之一。

## 参考文献

- 张典波,万海明,郑江. 世界铁矿石资源情况及中国铁矿石供需的态势. 中国冶金, 2004, (6): 26-29
- 李洪革, 安钢, 赵志星, 耿书海. 中高度烧损进口铁矿粉烧结性能试验研究. 金属矿山, 2006, (8): 41-46
- 吴胜利, 刘宇, 杜建新, 米坤, 林博. 铁矿石的烧结基础特性之新概念. 北京科技大学学报, 2002, 24(3): 254-257
- 韩其勇, 主编. 冶金过程动力学. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 93
- 黄希枯, 主编. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 213

# 烧结配加 WASF 混合料适宜水分研究

张思斌<sup>1</sup> 赵志星<sup>2</sup> 尹慧超<sup>1</sup>

(1 北京科技大学冶金生态工程学院 2 首钢总公司)

**摘要:** 对烧结配加高比例马拉曼巴类型矿粉适宜水分进行了实验室研究,根据结果进行了相关烧结杯试验。烧结杯试验结果表明,烧结配加 15% 马拉曼巴系列矿粉,混合料适宜水分在 8.0 左右,配加 20% 马拉曼巴系列矿粉混合料适宜水分在 8.2 左右。

**关键词:** 烧结 马拉曼巴 水分

## Study on the Optimums Dosage of the Moisture If Adding WASF on Sintering

Zhang Sibin<sup>1</sup> Zhao Zhixing<sup>2</sup> Yin Huichao<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology of Beijing 2 Shougang Group Co., Ltd.)

**Abstract:** In this paper, the influence of adding different content of WASF on sintering indexes was researched by the sintering experiment. The result show that the optimums dosage of the moisture is 8% if adding 15% WASF. The optimums dosage of the moisture is 8.2% if adding 20% WASF.

**Keywords:** sinter WASF moisture

## 1 引言

近年来随着钢铁工业的迅猛发展,国内外铁矿石资源日趋紧缺。以澳大利亚富矿粉为例,以前品质较好的布鲁克曼类型赤铁矿粉逐步减少,而质量较差的马拉曼巴系列赤褐铁矿粉供应量逐年上升。这一类型矿粉烧结基础特性较差,国内外使用经验表明,该类型矿粉使用比例不宜超过 15%,出于资源情况考虑,今后配加比例很可能超过 15%,如何高比例配加该种矿粉,是摆在我们面前的一道难题。由于这种矿粉烧损较高,孔隙度较大,矿粉自身具有较强的吸水性,有必要对烧结配加这一类型矿粉后混合料适宜水分进行研究<sup>[1-5]</sup>。

## 2 水分对混合料透气性的影响试验

### 2.1 试验方案

首钢烧结主要在矿业公司烧结厂使用一种马拉曼巴类型矿粉——WASF,根据矿业公司烧结厂料比设计了两个配比方案(表 1),考察水分和混合时间对混合料透气性指数的影响。设计 5 组水分分别为 6.0、6.5、7.0、7.5 和 8.0,混合时间分别为 2 min 和 2.5 min。

表 1 原料配比(%)

方案	WASF	HIXF	地方粉	MSF	结末	MgO	配碳量
A	15	15	35	5	15	2.1	4.0
B	20	15	30	5	15	2.1	4.0

### 2.2 试验方法

取混合料 4 kg 左右,布入高 300 mm,直径 100 mm 圆柱体中,在圆柱体底部抽风,测得一定空气流量下的负压,根据透气性指数公式计算得到:

$$JPU = \frac{Q}{A} \left( \frac{H}{\Delta p} \right)^{0.6}$$

式中 JPU——透气性指数;

Q——风量, m<sup>3</sup>/min;

A——面积, m<sup>2</sup>;

H——料层高度, mm;

$\Delta p$ ——压力损失, mmHg (1 mmHg  $\approx$  9.8 Pa)。

### 2.3 试验结果与分析

透气性指数试验结果如表 2 和图 1、图 2 所示。其中方案 A1、B1 混合时间为 2 min,方案 A2、B2 混合时间为 2.5 min。

表 2 透气性指数试验结果

实测水分 /%	透气性指数		实测水分 /%	透气性指数	
	方案 A1	方案 A2		方案 B1	方案 B2
5.8	3.40	2.64	5.8	5.45	5.15
6.2	4.56	4.55	6.3	5.87	5.34
7.0	6.72	6.13	6.8	6.27	5.43
7.5	9.99	9.02	7.4	7.07	7.71
8.0	10.24	9.17	8.2	7.14	7.59

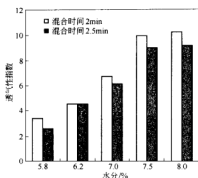


图1 15% WASF 水分与透气性指数关系图

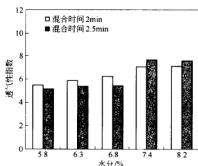


图2 20% WASF 水分与透气性指数关系图

由表和图可知,两个方案随着水分的增加,混合料透气性明显改善,而随着混合时间的延长,15% WASF 方案透气性指数呈恶化趋势,20% WASF 方案先恶化后改善,可以认为 15% WASF 方案混合时间 2 min 即可,如果继续延长混合时间,原本已经造成的球在继续混合的时候有可能破裂,反而影响透气性指数。而 20% WASF 方案水分超过 7.4% 以后可以通过适当延长混合时间来改善透气性指数。

### 3 烧结杯试验研究

矿业公司烧结厂混合料实际水分在 7.2% 左右,而试验配加最高水分达到 8.0% 左右时,混合料透气性指数比 7.0% 要好。由于烧结过程中存在一系列复杂的物理化学过程,冷态下混合料较好的透气性在热态下是否也具有相同的效果,需要试验证明。为此设计了不同水分的对比烧结杯试验。

#### 3.1 试验条件

烧结杯试验条件如表 3 所示。

#### 3.2 试验方案

本次烧结杯试验设计了两个方案,每个方案选取两个水分进行烧结杯试验研究,具体如表 4 所示。

#### 3.3 烧结杯试验结果与分析

烧结杯试验结果如表 5 所示。

表3 烧结杯试验条件

杯 径	铺底料量	料层高度	点火温度	点火负压
φ300 mm	2 kg	600 mm	1000 ± 50℃	5 kPa(500 mmH <sub>2</sub> O)
点火时间	烧结负压	落 下	返矿量	返矿粒度
2.5 min	8 kPa(800 mmH <sub>2</sub> O)	2 m 高度 2 次	20%	—5 mm
生石灰配比	混合料含碳	碱 度		
4.5%	4.0%	1.83 ± 0.05		

表4 混合料水分对烧结杯试验影响的试验方案(%)

原 料	方案 A1	方案 A2	方案 B1	方案 B2
HXF	15	15	15	15
WASF	15	15	20	20
MSF	5	5	5	5
自产粉	35	35	30	30
高炉结末	15	15	15	15
实测混合料水分	7.2	7.8	7.4	8.0

表5 烧结杯试验参数结果

项目	水分 /%	垂烧速度 /mm·min <sup>-1</sup>	成品率 /%	转鼓指数 /%	燃耗 /kg·t <sup>-1</sup>	利用系数 /t·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup>
方案 A1	7.4	14.5	81.8	81	67.7	1.16
方案 A2	8.2	17.3	83.2	83	67.8	1.37
方案 B1	7.2	14.5	79.7	82	70.0	1.03
方案 B2	7.8	15.3	83.0	83	67.5	1.19

垂烧速度:随着水分的增加垂烧速度也增加,主要是因为混合料水分增加,混合料透气性指数增加,透气性变好,烧结速度加快。随着 WASF 配比增加,垂烧速度降低(方案 B1、B2 较方案 A1、A2),主要原因是 WASF 配比增加是替代自产粉,自产粉烧结基础特性要比 WASF 好,因此 WASF 配比增加后,烧结速度减慢。

成品率和转鼓指数:从表中数据可以看出,随着水分的增加,烧结成品率和转鼓指数明显提高,说明混合料透气性改善对提高成品率和强度有益。

固体燃耗:配加 15% WASF 方案随着水分的增加固体燃耗基本维护不变,虽然水分增加成品率上升,但由于水分增加混合料烧损也增加,烧结绝对量下降,致使固体燃耗没有下降。配加 20% WASF 两个方案随着水分的增加固体燃耗下降明显,一方面成品率增

加幅度较大,另一方面方案 E2 较方案 B1 水分增加幅度不大。

利用系数:随着水分的增加两个方案利用系数增加都比较明显,这与混合料透气性指数改善有直接关系。随着 WASF 配比的增加,利用系数明显降低(B1 较 A1, E2 较 A2),这一点可以由烧结基础特性得到解

释。WASF 液相流动性较地方差,用 WASF 代替地方粉后,烧结过程液相阻力相对增加,烧结速度减慢,使得利用系数下降。

烧结矿粒度组成如表 6 所示。可以看出,随着水分的增加, <5 mm 粒级明显减少,烧结矿粒度组成得到改善。

表 6 烧结矿粒度组成

粒 度	>40 mm	40~25 mm	25~15 mm	15~10 mm	10~5 mm	<5 mm
方案 A1	27.27	18.50	11.48	17.41	14.52	10.38
方案 A2	27.71	18.36	14.35	17.32	13.87	8.82
方案 B1	29.08	18.99	13.60	14.29	12.32	11.72
方案 E2	31.89	17.62	11.50	16.64	13.54	8.81

#### 4 结论

(1) 试验原料条件下,随着水分的增加,混合料透气性指数改善,混料时间过长反而有可能对混合料透气性指数产生负面影响,试验结果表明 15% WASF 方案混合时间以 2 min 为宜;而 20% WASF 方案以 2.5 min 为宜;

(2) 试验原料条件下配加 15% WASF,混合料适宜水分在 8.0% 左右,而配加 20% WASF 混合料适宜水分在 8.2% 左右;

(3) 随着水分的增加,燃耗略有降低,利用系数、转鼓指数、成品率明显增加;随着 WASF 配比的增加烧结利用系数降低明显;

(4) 随着水分的增加,两组方案 <5 mm 粒级明显

减少,烧结矿粒度组成得到改善;

(5) 综合以上试验结果,可以认为首钢矿业公司烧结矿在目前料比条件下,混合料水分可以适当增加。

#### 参 考 文 献

- 1 郎建峰,李振国,张玉柱. MgO 对烧结矿质量的影响及 MgO 与  $B_2O_3$  的交互作用. 矿产综合利用, 2000, (1): 22~25
- 2 王律平. 烧结矿矿物组成与结构对其强度的影响. 包钢科技, 1999, (4): 29~32
- 3 刘振林,许思东,赵忠文. 烧结原料结构的优化. 烧结球团, 1999, (1): 9~12
- 4 Nakano M, Naito M, Higuchi K, et al. Non-spherical carbon composite agglomerates: lab-scale manufacture and quality assessment. ISIJ International, 2004, 44: 2079~2085
- 5 吴贤甫. 降低梅山烧结矿低温还原粉化的研究: [学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2003



# 红外图像在烧结热状态中的应用

张宗旺 赵晓骏 周 凡 李庆洋

(北京科技大学)

**摘 要:** 从采用分析烧结机尾红外热图像监测烧结质量的方法出发,利用图像处理、模式识别、神经网络以及 Visual C++ 软件设计等方法,研究了基于机尾红外热图像在线监测烧结质量系统的整个设计过程,为烧结生产真正实现在线工业分析提供重要技术参考。

**关键词:** 红外图像 图像处理

## Application of Infrared Picture in Hot State of Sinter Process

Zhang Zongwang Zhao Xiaojun Zhou Fan Li Qingyang

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The designing of on-line inspecting system about quality and status of sintering, which is based on analyzing sectional images to get quality and status of sintering, which has been used of these methods of image processing, pattern recognition, neural networks and technology of VC programming in this paper. The study's result has provided important technological reference to realize genuine online industry analysis in sinter.

**Keywords:** infrared picture image processing

### 1 引言

长期以来,工业上都普遍采用可见光类的普通工业电视或者半导体制冷烧结机尾彩色工业电视监控系统对烧结机尾进行观测<sup>[1]</sup>。但是,由于其原理上的缺陷,对所能提供的图像画面反映的工况信息有限;以及不可避免的色差和饱和现象,对红热带缺乏足够的温度分辨能力;且由于饱和造成的辉光现象,红热带的边缘经常难以观察。而且,普通工业电视不能检测温度,观测结果是直观的、定性的,得不到确切的检测数据。另外,可见光对粉尘环境的穿透能力弱,在烧结机尾高粉尘条件下,大部分时间里机尾图像是模糊不清的。而红外热成像仪恰恰相反,只要波段选择合理,完全可以解决上述可见光摄像仪的缺陷,并可利用红外线对粉尘穿透能力强的特点,使提取的图像质量得以保证。目前开发比较成功的机尾成像视觉监测系统是由北京科技大学开发的并在济南钢铁集团公司实现的<sup>[2]</sup>。

### 2 获取机尾红外特征图像

如何获取机尾特征断面图像是进行后续工作的前提和基础,也是本文的难点之一。经过观察发现国内某钢厂的烧结矿层在下列两种情况下端面图像效果较好:一是两个台车间的烧结矿断面刚刚完全裸露,而前一台车的烧结矿尚未完全滑落时;二是当前台车烧结矿将要滑落时。后一种情况受摄像角度的影响,不

适合作为特征断面。而前一种情况的清晰断面只能维持 1.5~2.0 s 的时间,即必须在两个台车间的烧结矿床断面刚刚完全裸露后的 1.5~2.0 s 时间内,捕捉到的图像才能作为特征断面图像。

为了找到判断特征图像的方法,将图像分成一系列的小区域,统计其灰度平均值,并分析其在烧结机运行过程中的变化趋势。经过大量的统计分析,发现在烧结矿床断面出现的区域范围内,各小区域灰度平均值的变化趋势存在如图 1 所示的规律。图 1 显示,在断面暴露过程中,小区域的灰度平均值开始较低,并维持一定的时间,而当断面进入小区域范围内时,灰度值迅速增大;当因粉尘升起后,小区域的灰度平均值在高水平上呈现不规则变化,并维持较长的时间。随着灰尘浓度的降低,小区域灰度值又下降到较低的水平,直到烧结矿床断面再一次进入小区域,如此周而复始。

单个台车烧结矿断面出现过程的小区域灰度平均值变化趋势类似于图 1 的某个波峰。由此可见,在断面出现前的短时间内,该区域灰度值较低,并基本维持不变;而当断面出现时,该区域的灰度平均值出现跃升。

由于断面出现过程存在这样的规律,而从从时间序列角度看,这种趋势变化规律近似于一定的规则图形。因此,可以采用灰度分级的方法,将断面暴露前若干连续帧图像中小区域灰度平均值,按先后顺序抽象组合为一定形状的图形,使用图形识别的方法,实现特征断面图像的判断。

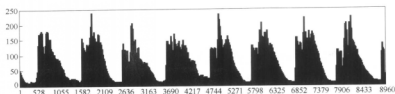


图1 机尾断面图像中某区域的灰度平均值变化趋势  
横坐标—连续的断面图像帧数；纵坐标—区域灰度平均值

### 3 特征图像的处理

对机尾图像进行处理是为了进一步还原图像成实际图像,提高边缘检测和特征提取的可靠性和准确度,图像处理模式将直接关系到质量推测的命中率。机尾图像处理主要涉及到图像的边缘检测、灰度直方图、滤波、图像增强、图像分割等几个方面<sup>[3,4]</sup>。

#### 3.1 图像增强

由于机尾图像在传送和转换(如成像、复制、扫描、传输和显示等)过程中,容易造成图像的某些降质。如在成像时,光学系统的失真、相对运动、大气流动等都会使图像模糊;在传输过程中,由于噪声污染,图像质量会有所下降。因此,必须对这些降质的图像进行处理改善。通常改善方法有两类:一类是不考虑图像降质的原因,只将图像中感兴趣的特征有选择地突出,而衰减其次要的信息;另一类是针对图像降质的原因,设法去弥补降质因素,从而使改善后的图像尽可能的逼近原始图像。前者叫做图像增强,后者叫做图像复原。

#### 3.2 边缘检测

红外摄像仪摄到的图像是整个机尾红外图像的外貌,包括烧结矿层和烧结台车,还有周围高温的粉尘,边缘检测就是将烧结矿层图像从整个机尾外貌中提取出来。由于矿层边界的温度是有一定的连续性,因此可以将其从周围环境中分离出来。图像的边缘是图像的最基本特征,所谓边缘是指其周围像素灰度有阶跃变化或屋顶变化的那些像素的集合。边缘广泛存在于物体与背景之间、物体与物体之间、基元与基元之间。因此,它是图像分割所依赖的重要特征。物体的边缘是由灰度不连续性所反映的。经典的边缘提取方法是考察图像的每个像素在某个领域内灰度的变化,利用边缘邻近一阶或二阶方向导数变化规律,用最简单的方法检测边缘,这种方法叫边缘检测局部算子法。

### 4 机尾断面温度场分析

为了及时了解当前台车烧结的状态和温度分布,在这里定义了如下指标变量:

(1) 红热带平均宽度是指烧结矿床中红热带上边缘到下边缘的平均高度,以 mm 为单位。公式表示为:

$$W_{\text{Hk Red}} = \text{红热带上边缘平均高度} - \text{红热带下边缘平均高度}$$

(2) 红热带相对宽度定义为:

$$PW_{\text{Hk Red}} = \frac{W_{\text{Hk Red}}}{W_{\text{Total}}} = \frac{\text{红热带上边缘平均高度} - \text{红热带下边缘平均高度}}{\text{整个矿层高度}} \times 100\%$$

(3) 众所周知,烧结矿床是从上往下逐层烧的,当整个烧结矿床一台车烧透时红热带下边缘应该达到链算上边,如果红热带下边缘没达到链算,表示没有烧透,定义烧透程度为:

$$P_{\text{burn}} = \frac{\text{红热带下边缘到烧结矿床顶部高度}}{\text{整个矿层高度}} \times 100\%$$

一般来说,红热带宽度越宽,表明配碳量大,液相生成量多,烧结负压小,料层透气性好,原料混合均匀;烧透程度高,表明配碳量均匀,制粒效果好,机速大,烧结负压大,配水量适度。红热带宽度和烧透程度也是影响产量和 FeO 的重要指标。

根据机尾图像处理办法,在对机尾图像进行边缘检测到台车边缘后,对红热带进行阈值分割。通过统计红热带上下边缘再取平均,二者差值与矿层高度相除即可得到红热带相对宽度;利用下边缘和整个矿层高度即可计算出烧透程度。

红外摄像仪摄到的图像是整个机尾红外图像的外貌,包括烧结矿层和烧结台车,还有周围高温的粉尘,边缘检测就是将烧结矿层图像从整个机尾外貌中提取出来。由于矿层边界的温度是有一定的连续性,因此可以将其从周围环境中分离出来。边缘检测还可以将红热带在机尾图像中的边界检测出来。

边缘的种类可以分为两种:一种称为阶跃性边缘,它两边的像素的灰度值有着显著的不同;另一种称为屋顶状边缘,它位于灰度值从增加到减少的变化转折点。如果一个像素落在图像中某一个物体的边界上,那么它的邻域将成为一个灰度级的变化带。对这种变化最有用的两个特征是灰度的变化率和方向,它们分别以梯度向量的幅度和方向来表示。边缘检测算子检查每个像素的邻域并对灰度变化率进行量化,也包括方向的确定,大多数实用基于方向导数模糊卷积的方法<sup>[5,6]</sup>。常用的边缘检测算子有 Robert 算子、Sobel 算子、高斯—拉普拉斯算子等,经过分析采用高斯—拉普

拉斯算子。拉普拉斯算子是对二维函数进行运算的二阶导数算子,通常使用的拉普拉斯算子为:

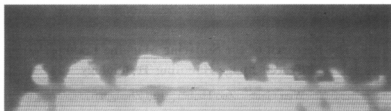
$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 4 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 \\ -1 & 8 & -1 \\ -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

由于拉普拉斯算子是一个二阶导数,它将在边缘处产生一个陡峭的零交叉,噪声点对边缘检测有一定的影响。但是高斯—拉普拉斯算子是一种效果较好的边缘检测器,它把高斯平滑滤波器和拉普拉斯锐化器结合起来,先平滑掉噪声,再进行边缘检测,所以效果

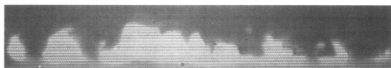
更好。常用的高斯—拉普拉斯算子是 $5 \times 5$ 的模板:

$$\begin{bmatrix} -2 & -4 & -4 & -4 & -2 \\ -4 & 0 & 8 & 0 & -4 \\ -4 & 8 & 24 & 8 & -4 \\ -4 & 0 & 8 & 0 & -4 \\ -2 & -4 & -4 & -4 & -2 \end{bmatrix}$$

将其和图像像素值矩阵相乘就可以将边缘检测出来。图2为机尾图像和红热带边缘检测的效果图,从图中可以清晰看到料层红热带的上边缘以及下边缘。通过对上下边缘的分析可以得到烧结矿的烧透程度。



机尾红外图像原貌



通过边界分离出有效机尾图像



红热带边缘

图2 边缘检测效果图

## 5 结论

(1) 定义了烧透指数和红热带相对宽度的概念,并实现了此两项热状态指标的在线定量检测,其数值及随烧结过程的变化趋势与实际情况吻合较好,为岗位操作人员分析工艺过程和调整工艺参数,提供了有实际意义的参考。

(2) 经过一系列图像处理的作用,图像的视觉效果明显优于机尾工业电视系统提供的可见光图像,为操作人员的观察提供了较好的窗口。

(3) 设计并确定了适合该红外成像系统的图像增强、边缘检测、局部区域分割等图像处理算法。现场连续运行状态表明,这些处理方法具有良好的效能。

## 参考文献

- 1 张铁军,杨世成. 烧结质量的计算机在线检测. 北京:高技术通讯, 1994, 4(11): 29-31
- 2 周卫. 烧结热状态在线监测系统研究. [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2006: 4
- 3 丁袁. 用图像分析法在线识别烧结矿质量的研究. 见: 第九届全国模式识别与机器智能会议论文集, 北京, 1993: 36
- 4 王旭,王宏,王文辉. 等. 人工神经网络原理与应用. 沈阳: 东北大学出版社, 2000: 12
- 5 王建. 计算机视觉技术在水泥旋窑温度检测中的应用. [硕士学位论文]. 济南: 山东工业大学, 1996: 5
- 6 曹B.K. 利用在线测量数据分析烧结过程. 周取定, 张济中, 张志明, 等译. 见: 第六届国际造块会议论文集, 中国金属学会, 1984, (8): 441

# 烧结机尾红外图像处理技术研究

文 刚 左海滨 刘征建

(北京科技大学)

**摘 要:** 介绍了烧结机尾红外图像处理及图像特征值提取技术的研究,并在此基础上开发了烧结机尾烧结矿断面图像监控系统和氧化亚铁含量监控系统,以及该系统在东鞍山烧结厂的实际应用情况。

**关键词:** 红外图像 特征提取 烧结矿质量

## The Research of the Sintering Machine Endmost Infrared Image Handling Technology

Wen Gang Zuo Haibin Liu Zhengjian

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** This paper has introduced the study of the sintering machine endmost infrared image handling technology and the image character extracting technology. On the basis of these technologies, we have developed a supervisory control system of the sinter fracture image and a supervisory system of the FeO content. We also introduced the applied result of this system on Dong Anshan sintering plant.

**Keywords:** infrared image character extracting sinter quality

### 1 引言

红外技术作为一门非接触式测量技术在温度测量领域的应用已有一段历史,特别是在军事工业领域很受重视,是一种集先进的光电子技术、红外探测器技术和红外图像处理技术于一身的高科技产品,广泛应用于电力系统故障的状态检测和诊断、石油和化工设备检测、冶金系统的设备监控、消防探测和安全检测、医疗诊断、海关等行业。红外测温是一种非接触的测量技术,不会破坏被测物体的温度场,具有比其他测温技术更为显著的优越性,能测量运动目标和微小目标,直观显示物体表面的温度场。

当前,熟练烧结操作工对烧结机尾矿层断面的观察,仍然是监控烧结生产过程的重要手段。随着现代电子和信息技术的发展,对烧结机尾断面图像的分析研究工作,已经越来越受到人们的重视,并成为当今烧结在线检测装置研究和开发的热点。检测烧结机尾烧结饼断面的性状,可以判断烧结过程的状态和烧结矿的质量。烧结机尾断面特征形成是烧结过程中料层内各种变化持续发展的结果,大量有关烧结反应过程及烧结矿质量的信息都能在机尾断面得到最直接的反映。它反映了烧结过程液相变化、熔融、固结以及烧结

终点等情况。这些特征,反映在烧结机尾断面上的情况最直观和可直接检测的是烧结机尾断面温度分布情况。由于红外热像仪具有前述特征,所以利用红外热像仪,得出烧结机尾断面温度分布情况,进而提取有效的温度分布特征,通过回归计算,可以预测烧结矿质量。

### 2 机尾断面图像采集

烧结机尾断面图像采集的结构原理如图1所示。本系统主要设备为广州枫特生产的SAT-6680红外热像仪和计算机及其他的一些附属设备。其中,超声波开关主要是为了实现图像采集的自动化,通过超声波开关,我们可以实现每隔若干个台车自动采集其有效烧结机尾断面图像。然后通过光纤将采集到的数字图像和断面温度信息传输至主控室的计算机上进行处理。

系统工作原理如图2所示。当台车到达机尾时,超声波开关给出台车到达的信号,然后查询主机,是否需要采集信号。如果不需要采集,则等待下个台车到达;如果需要采集图像,则主机就会执行采集图像命令,采集并保存图像。然后再提取图像温度特征,进而判断烧结矿氧化亚铁含量。

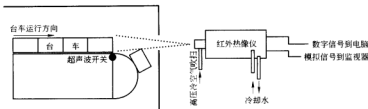


图1 烧结机尾图像采集系统构成

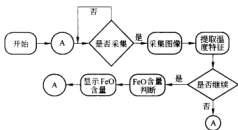


图2 系统工作原理图

### 3 红外图像特征提取研究

由于图像灰度与物体表面温度存在对应关系,烧结机尾断面的红外图像实际上是烧结机尾断面温度场分布的反映。一幅图像的各像素点的灰度值  $g(r, l)$  对应断面相应点的温度  $T(r, l)$ 。如果把所有这些数据当作模型参数或作为生产控制的参数是不现实也没有必要的,为了更方便和更有效地反映烧结机尾烧结料层和烧结过程的情况,需要从烧结机尾图像中提取一些能反映烧结反应过程信息的特征值出来。

进行图像特征提取的目的,不仅仅是为了直观描述图像或改变图像质量,而是为了描述烧结过程,因此不能采用传统的图像特征提取方法。烧结机尾断面的温度分布反映烧结机尾断面的热状况,它主要受燃料配比和粒度的影响,同时还受气流特性、床层结构、气固传热特性和烧结终点位置等因素的影响,它反过来也反映这些因素的变化。因此,本文提取反应带、红热带的如下特征作为烧结机尾断面红外图像的特征值<sup>[1]</sup>。

- (1) 垂直方向温度分布偏差平方和,该特征反映料层垂直方向组成、密度和粒度的离散性,即不一致程度。
- (2) 反应带温度分布曲线参数,该特征反映风量、反应带气固传热特性等信息。
- (3) 水平温度分布方差,该特征反映料层水平方向组成、粒度、密度的离散性,料层拉沟、裂缝以及边缘气流,总体反映料层水平方向的不一致程度。
- (4) 红热带中心高度均值,该特征直接反映了烧结终点位置,并间接反映机速、风量以及料层特性等

信息。

(5) 红热带中心高度方差,该特征和水平温度分布方差类似,反映料层水平方向组成、密度和粒度的离散性、料层拉沟、裂缝以及边缘气流,即反映料层不一致程度。

(6) 红热带宽度方差,该特征和水平温度分布方差以及红热带中心高度方差类似,反映料层水平方向组成、密度和粒度的离散性、料层拉沟、裂缝以及边缘气流,即反映料层不一致程度。

### 4 FeO 含量计算及系统软件开发

#### 4.1 FeO 含量的多元线性回归算法

在提取前述特征值的基础上,引入烧结混合料的全铁 TFe、配碳量 C 和碱度 R,作为烧结矿氧化亚铁含量的回归参数,采用多元线性回归的最小二乘估计递推算法,得到烧结矿氧化亚铁含量。所采用的多元线性回归方程如下:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_p x_{ip}$$

对此多元线性回归方程的最小二乘估计递推算法如下:

$$\begin{cases} \hat{\beta}(n) = \hat{\beta}(n-1) + p_n x_n (y_n - x_n^T \hat{\beta}(n-1)) \\ p_n = p_{n-1} - \frac{p_{n-1} x_n^T x_n p_{n-1}}{1 + x_n^T p_{n-1} x_n} \\ \hat{\beta}_0 = 0, p_0 = a (a \gg 1) \end{cases}$$

#### 4.2 断面图像及氧化亚铁含量监控系统软件

烧结机尾断面图像处理系统如图3所示<sup>[1-3]</sup>。该系统主要是实现烧结矿氧化亚铁含量的在线分析及在线检测功能。主要包含以下功能:系统参数设置及红外图像的自动采集,通过参数设置,我们可以找到红外图像与温度的最佳对应关系,从而保证获取我们所需要的最佳图像。而图像的自动采集则可以根据我们的需要,设置采集图像的时间及频率等参数。通过对所获取的图像进行处理,得出其温度分布特征值,并采用多元线性回归的最小二乘估计递推算法计算,得出氧化亚铁含量和转鼓指数等特征。氧化亚铁和转鼓指数预测曲线如图4所示<sup>[1]</sup>。

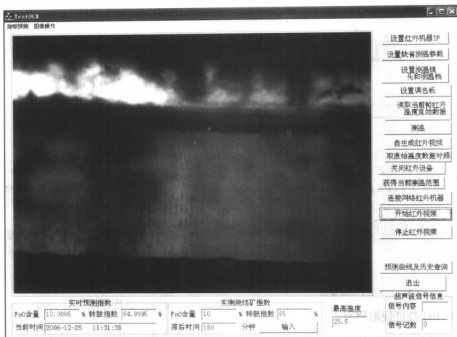
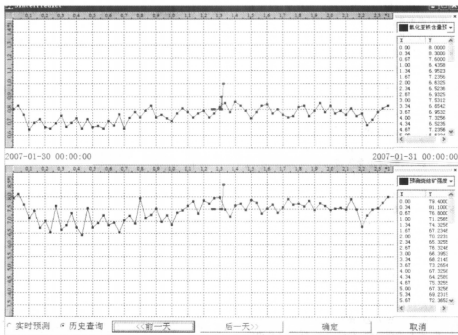


图3 烧结机尾断面图像处理系统

图4 氧化亚铁和转鼓指数曲线<sup>[1]</sup>

### 4.3 系统运行情况

自系统运行以来,虽然能在很大程度上预报烧结矿氧化亚铁含量的变化趋势,但是,由于烧结机尾环境比较恶劣,在烧结状况不好的情况下,会产生大量粉尘。因此,在台车翻转,灰尘上来以后,会导致红外热像仪的识别下降。另外,本系统采用超声波开关自动控制图像获取时间,由于超声波开关固定位置安装,而每个台车的翻转状况受烧结状况的影响,翻转位置会出现一定的偏差,因此会导致获取图像的最佳时刻受一定的影响,从而也会影响图像的识别效果。因此,要提高系统检测的准确度,还需要继续调整有效烧结机尾图像的获取时刻。同时,还需要继续试验不同的烧结机尾断面图像特征值与烧结矿质量间的对应关系,进一步提高烧结矿质量的预报准确度。

### 5 结论

用烧结机尾红外热像图判断烧结矿氧化亚铁含

量,对烧结生产操作具有指导意义。系统应用以后,减少了烧结矿质量的判断对烧结看火工的严重依赖,并减轻烧结看火工的劳动强度。主要达到以下效果:

(1) 实现了烧结机尾断面温度场的分析。

(2) 稳定烧结过程,实现烧结矿氧化亚铁含量的在线实时监控,并给出了烧结矿氧化亚铁含量和钡鼓指数预测曲线<sup>[3]</sup>。

(3) 实现烧结机尾氧化亚铁含量判断的客观化和科学化,降低了烧结矿质量判断对烧结看火工经验及心理等方面的依赖性。

### 参考文献

- 1 龚一波. 烧结机尾断面图像的获取处理和烧结矿质量在线检测: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2001
- 2 王培珍, 周芳, 杜培明. 烧结断面图像分割方法的研究. 微机发展, 2004, 14(4): 78~79
- 3 张石, 王建军. 烧结机尾断面图像分析仪的研制. 烧结球团, 1997, (2): 8

# 低硅烧结技术在马钢工业性试验的应用

尹明东 张建良 冯根生 尹慧超

(北京科技大学)

**摘 要:** 介绍了马钢低硅烧结工业性试验情况,试验表明烧结在高碱度、配用优质的生石灰熔剂等条件下,通过实施低碳、厚料层操作措施,烧结矿的  $\text{SiO}_2$  降至 4.7% 时,取得了烧结矿煤单耗下降了 2.5 kg/t,品位提高了 0.44 个百分点,产量、质量基本上保持不变的效果。

**关键词:** 低硅烧结 工业实验 烧结矿

## Application of the Low Silicon Sintering Technique in Magang Industrial Experiment

Yin Mingdong Zhang Jianliang Feng Gensheng Yin Huichao

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Introduced the Magang industrial experiment on the low silicon sintering. The experiment showed that sintering on the conditions of high alkalinity and goes together with the calcium oxide etc, by carrying out the operations of low carbon and thick layer, and when the  $\text{SiO}_2$  of sintering declined to 4.7%, obtained the results that coal consume to a descend of 2.5 kg/t, and the TFe content raised 0.44 percentage points, the yield, quality kept stable.

**Keyword:** the low silicon sintering the industry test sinter

## 1 引言

马钢近年来在精料方面做了大量的工作,高炉入炉品位,由 1998 年的 54.61% 逐年提高到 2003 年的 57.80% 左右,与国内先进企业相比尚有一定的差距,主要因马钢烧结矿碱度较高,  $\text{SiO}_2$  含量在 5.0% 水平,制约了烧结矿品位的进一步提高。2004 年一铁总厂烧结矿品位仅为 56.68%,  $\text{SiO}_2$  含量 5.10%, 碱度 1.95; 二铁总厂烧结矿品位为 57.21%, 碱度 2.06。在烧结矿碱度处于较高水平前提下(目前烧结矿碱度在 2.10 以上),降低烧结矿  $\text{SiO}_2$  含量是提高烧结矿品位最为行之有效的方法。降低烧结矿  $\text{SiO}_2$  含量,可使入炉品位提高,减少高炉渣量;对改善高炉冶炼条件,提高高炉技术经济指标等都具有非常重要的意义,可以带来巨大的经济效益。在降低烧结矿  $\text{SiO}_2$  含量时,当  $\text{SiO}_2$  含量低于 5% 以后,易出现烧结矿强度下降,成品率降低和低温还原粉化率上升等现象。本文主要阐述了高铁低硅烧结技术在马钢一铁总厂的 3 号烧结机上进行了低硅烧结工业性试验情况<sup>[1-6]</sup>。

## 2 高铁低硅烧结矿固结机理及其配套烧结技术

### 2.1 高铁低硅烧结矿固结机理

烧结矿的强度主要靠液相固结,其液相量可达

40%~50%。烧结矿的矿物组成以铁酸钙为主,其含量一般在 35% 以上,除此之外,还含有一定数量的铁橄榄石和玻璃质。高铁低硅烧结矿的固结机理仍然以铁酸钙固结为主,但数量一般不到 30%,而铁矿物再结晶的固结机理对高铁低硅烧结有着重要的作用,当烧结矿的碱度在 1.8~2.4 时,烧结矿的矿物组成中铁酸钙+磁铁矿+赤铁矿总和在 90%~95%,在电镜下可以观察到连成片的磁铁矿或赤铁矿再结晶现象。由此可见高铁低硅烧结矿固结机理不同于普通烧结矿固结机理。

### 2.2 高铁低硅的烧结技术

高铁低硅的概念目前一般定义为  $\text{TFe} > 58\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 5\%$ 。理论研究和实践证明高铁低硅的烧结技术一般在以下几个配套技术措施:高碱度烧结是基本条件,高料层、低碳操作是重要措施,优化熔剂结构是关键,合理科学的配矿结构是基础。针对不同的生产厂可根据具体的烧结条件采取相应的技术。

## 3 低硅烧结工业性试验所用原料情况

工业性试验分两个阶段:试验 1 期为  $\text{SiO}_2$  控制在 4.8%, 试验 2 期为  $\text{SiO}_2$  控制在 4.7%。

### 3.1 工业性试验原料化学成分(表 1、表 2)



表 1 试验用原料化学成分 (%)

矿 名	TFe	FeO	SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P	IL
恰那粉	63.06	0.60	4.22	0.01	0.060	2.28	0.014	0.065	2.83
卡拉加斯粉	66.88	0.30	1.25	0.03	0.129	1.12	0.010	0.024	1.57
FTC 粉	65.09	1.95	3.67	0.200	0.055	1.38	0.012	0.051	1.94
炉 灰	30.67	6.93	5.72	5.49	1.98	2.85	0.409	0.071	36.76
烧 粉	56.66	8.03	4.92	9.84	2.53	1.53	0.020	0.060	1.35
铁 皮	70.16	53.50	2.00	1.52	0.140	0.26	0.024	0.024	10.69
污 泥	42.46	44.36	3.01	16.44	8.19	0.56	0.118	0.090	14.45
桃 精	61.05	0.96	3.21	0.04	0.105	1.75	0.012	0.036	2.21
印 果	63.31	1.43	2.17	0.09	0.034	2.01	0.013	0.049	2.05
MAC 粉	62.42	0.53	3.12	0.01	0.035	1.86	0.037	0.072	6.72
澳矿筛下粉	61.44	2.27	3.29	0.01	0.060	1.94	0.021	0.056	3.26
海南粉	51.07	1.71	19.38	1.46	1.00	1.98	0.380	0.037	1.53
钢 渣	15.06	8.43	10.39	43.31	8.79	2.19	0.084	0.57	8.31
石灰石	3.68		1.24	50.06	0.01	0.50	0.054	0.005	41.31
云 粉	1.31		0.99	30.15	20.80	0.41	0.013	0.016	44.17
生石灰	0.34		0.65	85.21	0.35	0.48	0.010	0.003	35.42
煤粉(灰)	0.77		32.83	8.10	1.42	32.83		0.45	

表 2 试验用煤粉工业分析 (%)

V <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	C <sub>ad</sub>	M <sub>ad</sub>	S <sub>ad</sub>
10.79	10.95	78.27	0.74	0.36

### 3.2 工业试验期间混匀及烧结原料配比(表 3、表 4)

表 3 工业试验期间混匀矿配料比 (%)

阶 段	堆号	炉灰	烧粉	铁皮	筛下粉	MAC 粉	海南粉	桃精	印果	污泥	钢渣
基准期	135 号	16	30	12		8		12	11	2	
试验 1 期	136 号	16	30	12	10		8	10	12	2	
	137 号	16	30	12	10		8	10	12	2	
试验 2 期	138 号	16	30	12	10		8	10	12	2	
	139 号	16	25	16	10		8	8	15	2	
	140 号	16	25	16	10		6	7	15	2	3

表 4 工业试验期间烧结配料比 (%)

阶 段	混匀矿	卡拉加斯粉	FTC 粉	恰那粉	桃 精	生石灰	石灰石	云 粉	煤 粉
基准期	34.1	15.0	16.0	12.6	6.9	5.5		6.8	3.2
试验 1 期	35.0	15.0	16.0	10.8	8.1	4.9	0.3	6.9	3.1
试验 2 期	35.0	15.0	16.0	12.8	6.4	4.5	0.5	6.8	2.9

## 4 工业试验期间烧结机操作主要参数及主要技术指标

### 4.1 工业试验期间烧结机操作参数

为保证在降低烧结矿的 SiO<sub>2</sub> 含量后的烧结矿的强度,试验期间采用降低桃粉增配恰那粉作为降低烧结矿 SiO<sub>2</sub> 的主要手段,烧结矿碱度控制在 2.10 以上,混合料水分控制在 7.0% ± 0.3%。工业试验期间烧

结机操作参数如表 5 所示。降低烧结矿的 SiO<sub>2</sub> 含量后,虽混合料粒度有所改善,由于试验 1 期和试验 2 期生石灰配比比基准期分别降低 0.6 和 1.0 个百分点,烧结料层厚度提高幅度不大,试验 1 期和试验 2 期烧结料层厚度分别比基准期提高 35 mm 和 53 mm,烧结机速、垂直烧结速度变化很小;试验 1 期和试验 2 期烧结点火温度较基准期有所提高,分别提高 43.5℃ 和 61℃;工业试验期间烧结终点控制较理想,烧结机总管温度基本持平,烧结机总管负压略有升高。

表5 工业试验期间烧结机操作参数

阶段	料层厚度 /mm	机速 /m·min <sup>-1</sup>	垂直烧结速度 /mm·min <sup>-1</sup>	点火温度 /℃	总管温度 /℃	总管负压 /kPa
基准期	620	1.34	24.57	764.1	131.1	15.66
试验1期	655	1.34	24.45	807.6	129.1	15.73
试验2期	673	1.32	24.76	825.1	131.4	15.83

## 4.2 烧结技术经济指标

工业试验期间烧结技术经济指标如表6所示。由于烧结机作业率较高,试验1期和试验2期烧结平均班产较基准期分别提高53 t和66 t;由于试验1期和试验2期生石灰配比降低,烧结机利用系数较基准期略低;试验1期和试验2期烧结固体燃料耗(煤单耗)分别比基准期降低2.66 kg/t和2.37 kg/t,主要因烧结料层厚度提高,煤粉配比分别较基准期降低0.1和0.3个百分点,另外低硅烧结矿含硅较低,减少了料层中石灰石分解所需热量,试验1期烧结矿强度较好,烧结成品率高也是固体燃料降低原因。

## 4.3 烧结矿理化性能

工业试验期间烧结矿化学成分如表7所示。烧结矿强度和筛分结果如表8所示。高炉槽下烧结矿筛分结果如表9所示。试验1期烧结矿SiO<sub>2</sub>平均为4.80%,试验2期烧结矿SiO<sub>2</sub>平均为4.70%,分别比

表6 工业试验期间烧结技术经济指标

阶段	平均班产量 /t	作业率 /%	台时产量 /t·h <sup>-1</sup>	利用系数 /t·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup>	煤单耗 /kg·t <sup>-1</sup>
基准期	1425	94.94	188.52	1.794	37.57
试验1期	1478	98.30	187.90	1.791	34.91
试验2期	1491	99.58	184.84	1.760	35.20

基准期降低0.17和0.27个百分点;试验1期和试验2期的烧结矿FeO有所降低,分别比基准期降低0.04和0.13个百分点;根据高炉生产需要,试验1期烧结矿碱度比基准期降低0.02,试验2期烧结矿碱度比基准期升高0.06,由于试验2期烧结矿碱度提高,品位略有提高,试验1期烧结矿的TFe较基准期提高0.17个百分点。低硅工业试验期间3号机烧结矿品位达56.63%,较基准期烧结矿品位56.19%高0.44个百分点。

表7 工业试验期间烧结矿化学成分(%)

阶段	TFe	SiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	S	P	R
基准期	56.19	4.97	8.18	10.49	2.58	0.017	0.063	2.11
试验1期	56.62	4.80	7.14	10.25	2.63	0.017	0.052	2.14
试验2期	56.64	4.70	7.05	10.42	2.63	0.019	0.053	2.22

表8 工业试验期间烧结矿强度和粒度组成(%)

阶段	转鼓指数	抗磨指数	<5 mm	<10 mm	10~16 mm	16~25 mm	25~40 mm	>40 mm
基准期	72.56	3.92	2.60	16.03	16.96	17.56	22.25	27.20
试验1期	72.69	3.92	2.81	16.18	16.49	17.98	23.11	26.24
试验2期	72.29	4.09	2.81	15.60	16.82	18.54	22.33	26.69

表9 工业试验期间高炉槽下烧结矿筛分(%)

阶段	<5 mm	5~10 mm	10~16 mm	16~25 mm	25~40 mm	>40 mm
基准期	9.23	18.92	46.78	17.32	7.92	9.23
试验1期	9.02	19.61	47.01	17.66	6.67	9.02
试验2期	8.75	18.62	43.18	21.75	7.70	8.75

## 4.4 冶金性能试验结果

从表10知,试验1期低温还原粉化指数中 $RDI_{+6.3\text{ mm}}$ 和 $RDI_{+3.15\text{ mm}}$ 分别比基准期提高7.48和3.63个百分点,但 $RDI_{-0.5\text{ mm}}$ 比基准期提高0.29个百分点;试验2期低温还原粉化指数中 $RDI_{+6.3\text{ mm}}$ 和 $RDI_{+3.15\text{ mm}}$ 分别比基准期提高5.01和2.23个百分

点,但 $RDI_{-0.5\text{ mm}}$ 比基准期提高0.73个百分点。试验期间低温还原粉化总体好于基准期,但应注意 $RDI_{-0.5\text{ mm}}$ 有所上升。试验1期和试验2期烧结矿还原度指标分别比基准期高0.23和7.23个百分点,试验1期烧结矿还原率与基准期烧结矿持平,试验2期烧结矿还原率高于基准期烧结矿,低硅烧结矿有利于烧结矿还原性的改善。

表 10 还原、粉化试验结果

组 号	低温还原粉化试验结果/%			还原度 $R_{100}/\%$	还原速率 $R_{V1}/\%$
	$RDI_{-6.3\text{mm}}$	$RDI_{-3.15\text{mm}}$	$RDI_{-0.5\text{mm}}$		
基准期	31.35	61.03	6.48	74.33	0.39
试验 1 期	38.83	64.66	6.77	74.50	0.39
试验 2 期	36.36	63.26	7.21	82.50	0.49

根据烧结矿的还原、粉化试验结果,烧结矿还原度指标与烧结矿的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}$  及碱度的关系如图 1~图 3 所示。从图 1 知,本次试验的还原度指标与烧结矿的  $\text{SiO}_2$  呈负相关关系,随烧结矿的  $\text{SiO}_2$  的提高,烧结矿的还原性有降低趋势。从图 2 知,本次试验的还原度指标与烧结矿的  $\text{FeO}$  呈负相关关系,随烧结矿的  $\text{FeO}$  的提高,烧结矿的还原性有降低趋势。从图 3 知,本次试验的还原度指标与烧结矿的碱度呈正相关关系,随烧结矿的碱度的提高,烧结矿的还原性有升高趋势。因此,烧结矿的  $\text{SiO}_2$  降低、 $\text{FeO}$  降低和碱度的提高有利于烧结矿还原性改善。

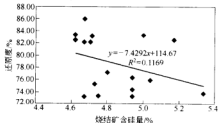
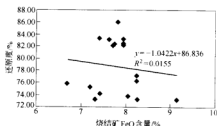
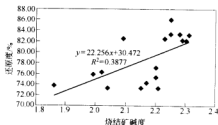
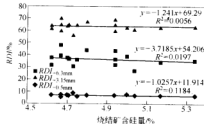
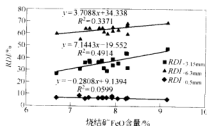
图 1 烧结矿还原度与烧结矿的  $\text{SiO}_2$  关系图 2 烧结矿还原度与烧结矿的  $\text{FeO}$  关系

图 3 烧结矿还原度与烧结矿碱度关系

烧结矿低温还原粉化指标与烧结矿的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}$  及碱度的关系如图 4~图 6 所示。从图 4 知,本次试验烧结矿低温还原粉化指标中的  $RDI_{-6.3\text{mm}}$ 、 $RDI_{-3.15\text{mm}}$ 、 $RDI_{-0.5\text{mm}}$  均与烧结矿的  $\text{SiO}_2$  呈负相关关系,随烧结矿的  $\text{SiO}_2$  的提高,烧结矿低温还原粉化指标有降低趋势。从图 5 知,本次试验烧结矿低温还原粉化指标中的  $RDI_{-6.3\text{mm}}$ 、 $RDI_{-3.15\text{mm}}$ 、 $RDI_{-0.5\text{mm}}$  均与烧结矿的  $\text{FeO}$  呈正相关关系,随烧结矿的  $\text{FeO}$  的提高,烧结矿的  $RDI_{-6.3\text{mm}}$ 、 $RDI_{-3.15\text{mm}}$  有升高趋势,  $RDI_{-0.5\text{mm}}$  与烧结矿的  $\text{FeO}$  呈负相关关系,随烧结矿的  $\text{FeO}$  的提高,烧结矿的  $RDI_{-0.5\text{mm}}$  有降低趋势,因此,随烧结矿的  $\text{FeO}$  的提高,烧结矿低温还原粉化指标变好。从图 6 知,本次试验烧结矿低温还原粉化指标  $RDI_{-6.3\text{mm}}$ 、 $RDI_{-3.15\text{mm}}$ 、 $RDI_{-0.5\text{mm}}$  均与烧结矿的碱度呈正相关关系,随烧结矿的碱度的提高,烧结矿低温还原粉化指标有升高趋势。要改善烧结矿低温还原粉化指标,通常的措施是提高烧结矿中的  $\text{MgO}$  和  $\text{FeO}$  含量,但会带来一些负面效应。因此,改善一铁总厂烧结矿低温还原粉化指标最有效的措施是在成品烧结矿上喷洒  $\text{CaCl}_2$ ,二铁总厂采用喷洒  $\text{CaCl}_2$  改善烧结矿低温还原粉化指标取得明显的效果。

图 4 烧结矿低温还原粉化指数与烧结矿的  $\text{SiO}_2$  关系图 5 烧结矿低温还原粉化指数与烧结矿的  $\text{FeO}$  关系

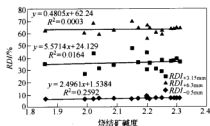


图6 烧结矿低温还原粉化指数与烧结矿碱度关系

表11的熔滴试验数据表明,4组烧结矿的软化温度都超过1110℃,熔化温度超过1350℃。在大高炉生产实践中,高碱度烧结矿软化温度一般在1100℃,熔化

温度在1300℃,滴下温度在1150~1490℃范围。以此数据衡量,4组烧结矿的熔滴性能都达到或超过上述指标。试验1、2期的3组烧结矿的软化温度较基准期烧结矿低,但熔化温度有所提高, $T_D - T_m$ 区间有所变窄,试验1期1组烧结矿透气性指标稍差,试验2期的2组烧结矿较基准组烧结矿低得多。因此,试验2期的2组烧结矿熔滴综合指标较基准组烧结矿好,试验1期烧结矿与基准组烧结矿相当。由于试验1期烧结矿与基准组烧结矿未发生滴下,从数据看,基准组烧结矿在1470℃左右,试验1期烧结矿在1500℃左右呈现滴下特征;从试验1、2期的3组烧结矿收缩数据看,3组烧结矿软化区间明显,熔融区间很窄,透气性能良好,这可能是低硅高碱度烧结矿熔滴性能的共有特征。

表11 熔滴试验结果

阶段	开始软化 温度 $T_s$ /℃	开始熔化 温度 $T_m$ /℃	开始滴下 温度 $T_D$ /℃	$T_D - T_s$ 区间/℃	$T_D - T_m$ 区间/℃	最高压差 $\Delta p_{max}$ /kPa	透气性指标 $S$ /kPa·℃	滴下量 $M_D$ /g	残留量 $M_a$ /g	滴下量+残留量 $M_D + M_a$ 总量 /g
基准期	1167	1361	>1520	353	159	9.80	604.75		167.20	167.20
试验1期	1159	1376	>1520	361	144	9.80	909.65		172.1	172.1
试验2期	1120	1383	1490	370	107	4.81	231.34	8.2	173.3	181.5
	1112	1381	1485	373	104	9.12	171.85	2.4	178.1	180.5

## 5 结论

(1) 低硅烧结工业试验表明,在一铁总厂原料条件下,烧结矿  $SiO_2$  降低至4.70%,水平完全可以满足高炉生产需要,使用低硅烧结矿对高炉生产操作有利。

(2) 试验期间采用降低桃粉增配恰那粉作为降低烧结矿  $SiO_2$  的主要手段,烧结矿碱度控制在2.10以上,混合料水分控制在7.0%±0.3%,提高烧结料层厚度等措施,取得了烧结矿煤单耗下降了2.5 kg/t,品位提高了0.44个百分点,产量、质量基本上保持不变的效果。

(3) 低硅烧结工业试验期间的烧结矿冶金性能都得到不同程度的改善。

## 参考文献

- 郎建峰,李振国,张玉柱. MgO对烧结矿质量的影响及MgO与  $B_2O_3$  的交互作用. 矿产综合利用,2000,(1):22~25
- 刘振林,许思东,赵忠文. 烧结原料结构的优化. 烧结球团,1999,(1):9~12
- Nakano M, Naito M, Higuchi K, et al. Non-spherical carbon composite agglomerates: lab-scale manufacture and quality assessment. ISIJ International, 2004, 44: 2079~2085
- 吴贤甫. 降低梅山烧结矿低温还原粉化的研究. [学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2003
- 傅菊英, 王荣成. 高铁低硅烧结机理及技术研究. 见: 2005年全国炼铁原料学术会议文集, 2005: 70~72
- 李强之, 等. 莱钢烧结厂低  $SiO_2$  烧结生产进展. 见: 第八届全国炼铁原料学术会议论文集, 2003

# 东鞍山烧结厂烧结过程透气性及终点控制的研究与改进

郭李祺 薛庆国 杨天钧 左海滨

(北京科技大学)

**摘 要:** 鞍钢东烧厂烧结过程中的诸多问题,主要集中在两个方面:烧结过程透气性与烧结过程终点控制。这两点对于烧结过程是至关重要的。采用 MM710 红外水分仪控制烧结料层水分,使透气性稳定在一个好的范围内。对烧结终点进行预报,并根据终点预报的结果建立烧结终点模糊控制器,调节机速,稳定烧结终点,从而改善烧结矿产量和质量。

**关键词:** 烧结过程 透气性 终点预报 终点控制

## The Research and Improvement of Permeability and End-Line Control in Sintering Process in Donganshan Sinter Plant

Wu Liqi Xue Qingguo Yang Tianjun Zuo Haibin

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Many problems in sintering process in Donganshan Sinter Plant focus on two aspects: sinter bed permeability and end-point control. They are significant in sintering process. Use MM710 Infrared Moisture Meter to control the moisture of sinter bed to ensure permeability in a good rank. Forecast the end-point of sintering process and build fuzzy controller of end-point according to it. Control the sinter speed and stabilize the end-point, consequently improve the yield and the quality of sinter.

**Keywords:** sintering process permeability end-point forecast end-point control

### 1 引言

烧结生产状况的波动,主要是由透气性的波动引起的。透气性的好坏影响着烧结终点的稳定:透气性过好,烧结终点超前;透气性差,烧结终点滞后。因此,只有稳定和改善料层透气性,才能稳定烧结终点,进而稳定烧结过程,从而实现优质、高产和低耗。所以烧结过程状态控制应该以透气性为中心。透气性中心控制策略就是烧结过程控制以透气性为主;透气性好时,稳定控制烧结终点;透气性差时,首先改善透气性,并考虑稳定终点<sup>[1]</sup>。

根据这一原则,我们可以看到,烧结过程状态的控制主要包括两个方面,透气性的评价控制以及烧结终点的控制。接下来,根据东鞍山烧结厂的实际情况,我们分别对这两方面进行研究,并根据现有不足进行改进,用 VC++6.0 编程实现此控制模块。

### 2 透气性的评价控制

通常所说的烧结料层透气性,实际上包括原料透

气性和烧结过程透气性。原始料层透气性也就是点火前的料层透气性,烧结过程透气性就是点火后的烧结料层透气性。要对透气性进行控制,首先要对透气性状况加以评价。

#### 2.1 东烧现有的评价方法

目前东烧不测量点火前透气性,对于透气性的研究仅仅限于在烧结过程中测出风箱负压。风箱负压能一定程度上说明当前透气性状况,但仅靠一个参数来评价透气性还不够准确。

#### 2.2 改进方案

分别对原始料层透气性和烧结过程透气性进行评判。

原始料层透气性(点火前透气性):一般烧结厂用取样分析法测点火前透气性,但东烧无此设备。国外,在意大利钢铁公司、日本新日铁公司,采用了在线连续检测点火前透气性的方法,检测系统直接安装在点火前的风箱上,透气性指数采用在恒定负压下通过料层

的空气流量来标定<sup>[2,3]</sup>。在东烧虽然也没有实现此办法的设备,但可近似地把刚开始点火时的料层透气性看作点火前透气性,故可通过点火器下1号风箱负压及废气温度,对透气性进行模糊评判。以此近似作为原始料层透气性。

烧结过程透气性(点火后透气性):对于点火后透气性,可通过对风箱负压、主管废气温度及烧结终点预报值3个参数的综合评判,结合专家经验,评价当前透气性状况<sup>[4]</sup>。

### 2.3 透气性控制原则

当透气性好时,主要是通过调整台车速度和料层厚度来稳定烧结终点;当透气性不好时,一方面要通过控制混合料水分(通过MM710红外水分仪)来改善料层透气性<sup>[5]</sup>,另一方面要调节台车速度和料层厚度来稳定烧结终点。

MM710红外水分仪控制原则如下,在其他工艺条件不变的情况下,通过水分优化智能搜索算法得出在当前工艺条件下的水分最优值,作为系统的水分设定值。优化遍历搜索即为:固定其他现场参数,将水分从0.1%至10%,按步长0.1%代入神经网络循环计算,得出各水分值相应的透气性值。其中的最优值记为 $P_0$ 。当搜索出来的透气性最优值 $P_0$ 优于当前透气性值 $P_n$ 时,即用相对应的水分值 $W$ 作为混合料的水分设定值。若搜索出多个最优值 $P_0$ ,从系统的稳定性角度考虑,为使系统不出现较大振荡,可取与当前水分值最近的一个最优水分值作为混合料的水分设定值<sup>[6]</sup>。通过一定时间的调试,可以得出使透气性最好的一个最佳水分值,并以此值作为水分仪设定的控制值。

## 3 烧结过程终点控制

烧结过程终点控制,简单地说,即是调整台车速度和料层厚度来稳定烧结终点,一般烧结厂料层厚度变化不大,故可直接通过调整车速来达到稳定烧结终点的目的。但由于东烧配料原料种类及成分变化较频繁且变化较大,故料层厚度也频繁变动。但料层厚度一般不可调,所以需要料层厚度也考虑成一个变量,将其对烧结终点的影响折合到车速的变化量上,依旧通过优化烧结台车速度来稳定烧结终点。无论透气性好坏,我们都需要稳定烧结终点,稳定烧结终点在烧结过程中有着十分重要的地位。

### 3.1 东烧现有稳定烧结终点方法

东烧现有系统中,根据24个风箱温度的在线测量,可以直观地测量出当前的烧结终点,并根据当前烧结终点值进行终点的稳定调整。

但此种方法在时间上滞后,只能根据上一时段的烧结终点(BTP)调控下一时段的烧结终点,在一定程度上不够准确。另外,料层厚度的频繁变化,也使得这种直观的目测调整方法准确率更加低下,不时会出现过烧、欠烧等状况,影响烧结产量质量。

### 3.2 改进方案

对烧结终点进行预报,并根据预报结果进行模糊控制。有条件的厂,可以根据原始料层透气性对烧结终点进行长期预报。东烧虽然无此条件,但可将料层在1号风箱的透气性近似地作为原始料层透气性。

长期预报:根据原始料层透气性(在本系统中即为刚点火时料层透气性)、台车速度与当前实测BTP来对烧结终点进行长期预报,大约可提前35 min。

短期预报:根据风箱废气温度开始上升点(拐点)的温度(对于东烧的24个风箱,则取15号风箱)及当前实测BTP及其变化趋势,可对烧结终点进行短期预报,大约可提前15 min。

一般根据短期预报来调整台车速度,稳定BTP,但当长期预报值偏离正常终点值很大时,要立刻根据长期预报值调整,以免出现调整不及的情况。短期预报反馈时间短,预报精度高。

调整时以调整台车速度为主,只有原料性质和设备发生较大变化时,才调整料层厚度。

图1给出了终点预报程序的一个应用界面,可通过此界面实时预报烧结终点预报值。误差范围一般允许在 $\pm 0.3$ ,短期预报命中率能达到86%以上,故可根据此预报结果进行终点控制。

### 3.3 烧结终点模糊控制器的设计<sup>[7-9]</sup>

#### 3.3.1 控制器输入输出变量的确定

作为模糊控制器输入参数的偏差 $E$ 是指终点预报值(短期预报值,因为其较准确)与终点设定值(23号风箱)的偏差,偏差变化 $EC$ 是指预报值与设定值的偏差变化的趋势和速度,作为输出参数的控制量 $UC$ 是车速调节量。

#### 3.3.2 控制规则的设计

输入输出变量的状态用大、中、小三个词汇,加上正负两个方向并考虑变量的零状态,共有7个词汇,即:|负大,负中,负小,零(正负零),正小,正中,正大|。

将短期预报所输出的终点值作为模糊控制器的输入,经过计算,得到输入变量偏差和偏差变化,即 $E$ 和 $EC$ 。离散化了精确量与表示模糊语言的模糊量采用三角形隶属函数,终点偏差、偏差变化与车速控制量的模糊变量的赋值分别如表1~表3所示。



模糊终点控制器的控制规则是基于手动控制策略,即基于操作者的经验,如“若终点超前且有继续超前的趋势,则加快机速。”将这些经验用模糊语句描述出来。

将烧结过程操作者在控制终点时遇到的各种可能出现的状况,以及相应的控制策略规则用模糊条件语句来描述,共有 21 条,将其整理成模糊控制规则表如表 4 所示。

表 4 模糊控制规则表

EC					
E	NB	NS	ZE	PS	PB
NB	PB	PB	PM	PM	ZE
NM	PB	PB	PM	PM	ZE
NS	PM	PM	PM	ZE	NS
ZE	PM	PS	ZE	NS	NM
PS	PS	ZE	NM	NM	NM
PM	ZE	NM	NM	NB	NB
PB	ZE	NM	NM	NB	NB

### 3.3.3 模糊决策

对建立的模糊规则要经过模糊推理才能决策出控制变量。上述模糊规则经模糊推理后,采用中位法及加权平均判决法,由模糊量变为精确量。并制定出烧结终点控制查询表如表 5 所示。实际运用起来,只需查询此表即可方便地得出控制指令,编程时根据此表进行控制。

#### 3.3.4 机速控制量的非模糊化

模糊决策所得的机速控制量只是一个模糊量,不能直接控制被控对象,故需将其非模糊化。机速控制量的比例因子由下式确定:

$$K_w = y_w / l$$

式中  $l$ ——控制量模糊集论域中的机速控制量;

$y_w$ ——基本论域中的精确量(东烧机速范围为 2.6~3.2,故控制量范围为  $-0.3 \sim +0.3$ )。

得出比例因子后,即可通过  $y_w = K_w l$  得出精确的机速控制量。图 2 给出了烧结机速指导控制量,按此量调节可达到很好的稳定终点的效果。

表 5 模糊控制量查询表

EC \ E	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6
-6	7	6	7	6	7	7	6	4	4	3	0	0	0
-5	6	6	6	6	6	6	6	4	4	2	0	0	0
-4	6	6	6	6	6	6	6	4	4	2	0	0	0
-3	7	6	7	6	7	7	7	4	4	3	0	0	0
-2	6	6	6	6	6	6	6	4	2	0	0	0	0
-1	4	4	4	4	4	4	4	0	0	-1	-1	-2	-2
0	4	4	4	4	4	4	4	0	0	-1	-1	-2	-2
1	4	4	4	3	2	2	0	-1	-1	-2	-3	-4	-4
2	4	4	4	2	1	1	0	-1	-1	-2	-4	-4	-4
3	1	1	1	0	0	0	-3	-4	-4	-4	-4	-4	-4
4	0	0	0	-1	-3	-3	-4	-4	-6	-5	-6	-6	-6
5	0	0	0	-2	-4	-4	-5	-5	-6	-5	-6	-6	-6
6	0	0	0	-2	-4	-4	-5	-5	-5	-6	-6	-6	-7

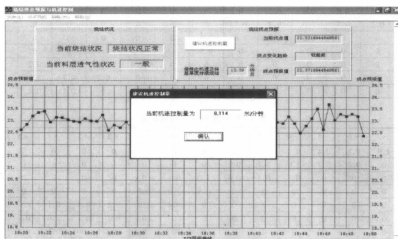


图 2 终点控制程序界面图



#### 4 烧结过程历史数据曲线

此外,为了对烧结过程进行更好的研究,对于东烧厂内烧结过程各参数数据建立了数据库,并用 VC 实

现了历史数据曲线显示,可对以往生产数据以及实时数据进行曲线显示,为对烧结过程的进一步研究打好了坚实的基础。历史数据曲线程序截图如图 3 所示。

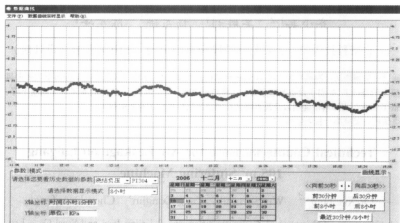


图 3 烧结过程历史数据曲线程序截图

#### 5 结论

(1) 通过 MM710 红外水分仪控制加水量改善透气性,并根据程序给出的机速控制量进行控制,将烧结平均机速从原有的 2.55 m/min 提高到 3.10 m/min,增加了东烧厂的烧结矿产量达 20%,并减轻了工人的劳动强度。

(2) 稳定了烧结过程,加大了烧结机面积的有效利用率,大大减少了过烧、欠烧等烧结异常情况。

(3) 配合历史数据库及数据曲线,可充分了解之前的生产状况,起到温故而知新的作用。

#### 参考文献

1 范晓慧,黄天正,陈翠. 烧结过程控制专家系统. 中南工业大学学报, 1998, 29(6)

2 Kawaguchi Takao, Yoshinaga Mayumi, et al. Development and application of an integrated simulation model for iron ore sintering. In: Iron making Proceedings, 1989, 46: 99~106

3 Günther Ströck. Process control model for sinter machine speed. Metallurgical Plant and Technology International, 1992, (5): 78~80

4 姜波. 烧结过程透气性的多极模糊综合评判和操作指导系统的研究: [硕士学位论文]. 长沙: 中南工业大学, 1999

5 周军, 王兴璞, 李真明, 等. 济钢烧结混合料水分的在线测量与控制. 2004, 29(5): 26~29

6 张立明. 人工神经网络的模型及其应用. 上海: 复旦大学出版社, 1993

7 杨伦标, 高英仪, 等. 模糊数学原理及应用. 广州: 华南理工大学出版社, 1993

8 王光远. 论综合评判几种数学模型的实质及应用. 模糊数学, 1984, 4(4): 81~87

9 王琦. 编著. 实用模糊数学. 北京: 科学技术文献出版社, 1992

# 莱钢 105 m<sup>2</sup> 烧结机的漏风治理

齐小兵<sup>1,2</sup> 吴胜利<sup>1</sup> 杨东进<sup>3</sup> 陈东峰<sup>1</sup>

(1 北京科技大学 2 莱芜钢铁股份有限公司 3 山东省冶金设计院)

**摘 要:** 通过对莱钢烧结厂漏风率较大的 105 m<sup>2</sup> 烧结机的检测测试, 明确了风箱以上部分四个主要漏风点。在考察其漏风原因的基础上, 提出了设备改造方案。实施结果表明, 烧结机机头、机尾的漏风率大幅度下降, 整个系统漏风率降低了 18%, 为厚料层烧结以及改善烧结技术经济指标提供了有效的保障。

**关键词:** 烧结机 漏风率 技术措施

## Technical Countermeasure for Air Leakage on Laigang 105 m<sup>2</sup> Sintering Machine

Qi Xiaobing<sup>1,2</sup> Wu Shengli<sup>1</sup> Yang Dongjin<sup>3</sup> Chen Dongfeng<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Laiwu Iron and Steel Co., Ltd.

3 Shandong Province Metallurgical Design Institute)

**Abstract:** The air leakage statuses of Laigang 105 m<sup>2</sup> sintering machine were analyzed. There are mainly four air leakage spots above the bellows. On basis of the reason for producing air leakage, a series of measures on device alteration are putted forward. The air leakage ratio of head and discharge position in sintering machine decrease greatly, the air leakage ratio of the system would decrease 18%. It insure that the deep bed sintering and the good sintering operational and economical index be achieved.

**Keywords:** sintering machine air leakage ratio technical measures

## 1 引言

现代烧结生产工艺属于抽风烧结工艺, 由于烧结台车的移动性以及烧结机面积大的特征, 国内烧结机运行一段时间后的漏风率可达 60% 左右<sup>[1]</sup>。烧结机的漏风对烧结生产的各项经济技术指标影响很大, 烧结机漏风导致抽风系统的工作负压降低, 单位面积的有效风量减少, 进而使生产率下降, 烧结矿质量降低, 风机的电耗增加, 从而增加烧结矿的成本。因此, 降低烧结机的漏风率, 对增产节能、提高烧结矿质量、降低生产成本、提高经济效益具有非常重要的现实意义。

莱钢烧结厂现有 265 m<sup>2</sup> 烧结机三台, 105 m<sup>2</sup> 烧结机三台, 其中 1993 年 6 月和 1995 年 6 月分别投产的两台 105 m<sup>2</sup> 烧结机, 年设计能力为 180 万 t, 漏风率较高, 不但造成了电能的巨大浪费, 而且使得烧结风量不足, 从而制约了烧结矿产量的进一步提高<sup>[2]</sup>。因此如何降低 105 m<sup>2</sup> 烧结机的漏风率, 提高烧结矿的产量和质量等成为莱钢急需解决的问题。

本文通过对上述漏风率较大的 105 m<sup>2</sup> 烧结机的检漏测试, 找出主要漏风部位, 分析其产生漏风的原

因, 有针对性地提出改进措施并加以实施, 为降低莱钢烧结机漏风率以及改善烧结生产技术经济指标提供了有效保障。

## 2 烧结机漏风率的测定方法

烧结机漏风率的测定有多种方法<sup>[3]</sup>, 本文采用常规的烟气分析法, 对莱钢 105 m<sup>2</sup> 烧结机的漏风状况进行了测定。

具体的测定方法为: 选取 29 个测点, 即台车底层 14 个, 风箱立管 14 个, 风机出口处 1 个; 采样后使用气相色谱仪分析烟气试样中的 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO 的百分含量; 根据所测部位前后测点烟气成分分析结果, 按物质平衡进行漏风率计算。

为使漏风率测定结果准确和规范, 增加其可比性并减少由于某种成分分析不准带来的计算误差, 本文采用如下漏风率计算方法。

首先, 由 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 CO 的平衡方程计算出测点的漏风率  $K_{CO_2}$ 、 $K_{O_2}$  和  $K_{CO}$ , 其中:

$$K_{CO_2} = \frac{CO_{2(后)} - CO_{2(前)}}{CO_{2(前)}}$$

$$K_{O_2} = \frac{O_{2(后)} - O_{2(前)}}{O_{2(大气)} - O_{2(前)}}$$

$$K_{CO} = \frac{\left(\frac{3}{11}CO_{2(前)} + \frac{3}{7}CO_{(前)}\right) - \left(\frac{3}{11}CO_{2(后)} + \frac{3}{7}CO_{(后)}\right)}{\frac{3}{11}CO_{2(前)} + \frac{3}{7}CO_{(前)}}$$

式中,  $CO_{2(前)}$ 、 $O_{2(前)}$ 、 $CO_{(前)}$ 、 $CO_{2(后)}$ 、 $O_{2(后)}$ 、 $CO_{(后)}$  分别为测点前、后废气中的  $CO_2$ 、 $O_2$ 、 $CO$  含量。

其次,用  $K_{CO_2}$ 、 $K_{O_2}$  和  $K_{CO}$  计算出其漏风率的平均值  $K = 1/3(K_{CO_2} + K_{O_2} + K_{CO})$ 。

### 3 改造前烧结机的漏风状况

为了把握莱钢 105 m<sup>2</sup> 烧结机的漏风状况,采用上述方法对生产中的 2 号烧结机进行了漏风率的测定,其结果如表 1 所示。

表 1 改造前烧结机漏风的测定结果

测定位置	台车底层烟气成分/%			风箱支管烟气成分/%			各平衡方程计算值/%			漏风率/%
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	K <sub>CO<sub>2</sub></sub>	K <sub>O<sub>2</sub></sub>	K <sub>CO</sub>	
1号风箱	9.7	3.8	3.4	2.1	15.4	0.7	78.4	67.4	78.7	74.8
2号风箱	11.4	8.0	3.1	4.9	14.2	1.2	57.0	47.7	58.3	54.3
3号风箱	12.3	7.5	2.8	5.6	13.9	1.5	54.5	47.4	52.4	51.4
4号风箱	12.5	6.1	2.6	6.2	12.3	1.6	50.4	41.6	47.5	46.5
5号风箱	14.9	5.3	3.1	7.3	13.2	1.5	51.0	50.3	51.2	50.8
6号风箱	14.8	5.6	2.8	7.9	12.3	1.4	46.6	43.5	47.4	45.8
7号风箱	14.5	5.1	3.2	7.6	12.9	1.6	47.6	49.1	48.2	48.3
8号风箱	14.7	4.7	3.3	7.4	12.5	1.1	49.7	47.9	54.1	50.5
9号风箱	13.4	4.8	3.1	7.7	12.7	1.3	42.5	48.8	46.7	46.0
10号风箱	14.9	4.3	3.5	8.2	12.6	1.4	45.0	49.7	49.0	47.9
11号风箱	16.4	4.1	3.8	8.1	12.3	1.4	50.6	48.5	54.0	51.0
12号风箱	16.7	4.5	3.7	7.6	12.4	1.7	54.5	47.9	54.4	52.2
13号风箱	16.2	4.1	3.5	7.7	12.1	1.5	52.5	47.3	53.7	51.2
14号风箱	18.3	2.6	3.9	4.3	15.7	0.6	76.5	71.2	78.5	75.4

注:各风箱段平均漏风率为 53.3%;整个系统漏风率为 57.6%。

根据以上测定结果可知,莱钢烧结厂 2 号 105 m<sup>2</sup> 烧结机的漏风符合一般规律<sup>[4]</sup>,即机头、机尾漏风率最高,中间部位漏风率相对低。风箱以下管网漏风较低,仅为 4.3%,而系统漏风率为 57.6%。分析认为烧结机风箱以上的漏风点主要有:台车与机头、机尾密封板之间;烧结机台车与滑道之间;台车拦板与台车之间;烧结机台车与台车之间。

## 4 主要漏风的部位分析及改造对策

### 4.1 台车与机头机尾密封板之间

烧结机漏风率偏高的主要部位多为机头、机尾两段。105 m<sup>2</sup> 烧结机原采用重锤四连杆式密封装置,如图 1 所示。该装置属于第三代机头、机尾密封装置,其原理是在重锤的作用下,通过四连杆机构将密封板托起,使其紧贴在台车地面上而起密封作用,密封板与下部风箱之间通过挠性石棉板密封,其理论密封效果较好。但是,由于其结构复杂,故障率高,实际使用密封效果差。主要表现为以下三点:一是在烧结机这种高温、多尘的环境中四连杆机构因变形及灰尘填充而卡死,不能活动,造成主密封面出现大间隙而严重漏风;二是挠性石棉板与风箱侧板之间密封效果差。三是挠性

石棉板易破损,并且不能及时更换,加大了漏风量。

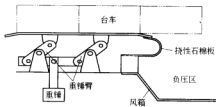


图 1 原重锤四连杆式密封装置结构图

通过研究,新开发的重锤杠杆式密封装置具有以下特点:密封板在重锤杠杆的作用下紧贴在台车底面上形成密封,密封板与下部风箱之间用柱状关节密封。该密封装置结构简单,采用了轴向定位,可以放置在风箱中,减少了占用空间,为增大烧结面积创造了条件,而且重量轻,易于更换,从而可明显减少漏风。

### 4.2 烧结机台车与滑道之间

烧结机密封滑道支撑烧结台车,其工作环境恶劣。在烧结过程中,易被产生的高温烟气冲蚀和磨粒磨损,在烧结机密封滑道产生不均匀沟槽,造成了滑道与台车之间严重漏风,直接影响了烧结机系统的生产效率。

台车与滑道结构如图2所示。

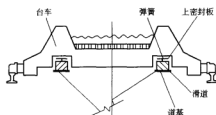


图2 台车与滑道结构示意图

若采取有效措施减少滑道与台车之间的漏风,对于降低整个烧结系统的漏风及生产效率的提高具有重要意义。为此,确定采用喷焊技术<sup>[5]</sup>,选择镍基合金粉末作为喷焊层材料,对烧结机密封滑道进行喷焊预强化。其结果可延长滑道的使用寿命,降低磨粒磨损与高温烟气的冲蚀,进而降低漏风率,也可缩短大修周期,降低工人的劳动强度。

### 4.3 台车拦板与台车之间

原烧结机台车拦板为分段式拦板,结构如图3所示。每台台车的一侧拦板由4块组成,形成一十字型接缝,其水平接缝因紧密贴合并由螺栓连接而缝隙很小,垂直接缝则较大,设计为2 mm,实际使用过程中由于变形而增加到5 mm左右,最大达8 mm,这就造成了很大的漏风。新设计用一种整体式拦板( $L=1000\text{ mm}$ )取代原用的分段式拦板,消除了单台台车内的拦板中间垂直缝隙,并改进其结构设计,重新设计了拦板凸缘,加设阻尼槽,利用流体力学原理增加漏风阻力,从而大大降低了该处的漏风。

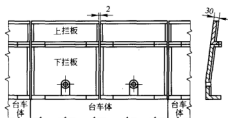


图3 台车拦板结构示意图

### 4.4 烧结机台车与台车之间

烧结机的台车本体之间,由于经常的碰撞磨损,以及被生产过程中产生的高温气体的冲蚀,使得原先本体上的凸台磨损,造成台车本体之间产生间隙,从而导致漏风。由于台车的本体备件费太高,更换整个的台车体是不现实的。为此,对凸台已磨损的台车分批进行离线改造,将已磨损部分多刨去10 mm,每部台车需要重新加工四块密封端板,厚度约为12 mm,在台车体上钻眼,每块密封端板用16个沉头螺钉将其与台车体可靠固定,安装后与台车体形成约2 mm的凸台(基本上与新台车的凸台尺寸一样),缩小台车本体之间的间隙,降低了台车与台车之间的漏风。

### 5 改造后的效果

对上述改造方案进行论证后,借助年度定修机会陆续进行了实施,从改造后的生产情况来看效果很明显。图4给出了改造前后漏风率的对比情况,系统漏风率由57.6%下降到47.1%。

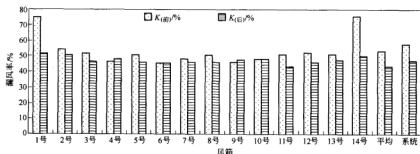


图4 改造前后烧结机漏风率的对比图

烧结机漏风率降低的效果直接反映在主抽风的电机负荷的下降和抽风负压的提高方面,其结果如表2所示,这显然有助于烧结生产成本的降低和厚料层作用的发挥。

事实上,烧结机漏风率降低后,主风机负荷下降,负压提高,风量不足的矛盾得以解决。在工艺条件未

变及主风机未改造的条件下实现了600 mm厚料层烧结,由此改善了烧结矿的技术经济指标。由表2中改造前后的指标对比可见,烧结矿转鼓指数上升0.64%,小粒级烧结矿比例下降12.5%,烧结矿固结强度得以改善;烧结矿FeO含量降低8.85%,固体燃耗下降6.7%。

表 2 改造前后烧结矿的技术经济指标对比表

项 目	风机负压 /Pa	风机电流 /A	转鼓指数 /%	FeO/%	5~10 mm 粒级 /%	固体燃料 /kg·t <sup>-1</sup>
改造前	12500~13500	310	77.86	9.72	37.67	63.00
改造后	14000~15000	285	78.36	8.86	27.96	58.76

## 6 结 论

(1) 莱钢烧结机运行一段时期后,系统漏风率达到 57.6%。漏风率分布特征是机头、机尾最高,中间部位漏风率相对低。

(2) 烧结机主要漏风点在台车与机头机尾密封板之间,烧结机台车与滑道之间,台车拦板与台车之间,以及烧结机台车与台车之间。

(3) 分别采用重锤杠杆式机头机尾密封装置、烧结机密封滑道喷焊预强化技术、台车整体式拦板以及加装台车密封端板等改造对策,可以有效降低烧结机

漏风率,从而带来明显的降低生产成本、改善烧结矿产质量指标的效果。

## 参 考 文 献

- 1 宋国良,傅志华,张全,陈子林,朱武星,张运华. 浅谈烧结机的漏风及对策. 钢铁研究学报, 2000, 12(2): 15
- 2 杨东进. 莱钢 2 号烧结机的技术改造. 烧结球团, 2000, (7): 58
- 3 金龙水,徐南平,邹士英,成正福. 烧结机漏风测定新技术的研究和应用. 钢铁研究学报, 1999, 11(3): 67
- 4 丁立,徐林. 三烧主要技术装备的状况及技术改造. 马钢职工大学学报, 2003, 13(4): 13
- 5 公茂秀,孟凡义,张荣杰,元荣才,李在实. 烧结机密封滑道喷焊预强化应用研究. 山东冶金, 2001, 23(1): 44

# 烧结配料系统自动化探讨

马富涛 张建良 左海濱

(北京科技大学)

**摘 要:** 探讨了烧结配料自动控制系统的构成和实现。系统主要由配料软件、iFIX 上位机和 PLC 下位机构成,配料软件作为第三方软件与 iFIX 实现数据通讯,iFIX 与 PLC 实现数据交互,它们共同实现烧结配料系统的自动控制。

**关键词:** 配料软件 iFIX PLC 自动控制

## Discussion of Sinter Mixing Auto Control System

Ma Futao Zhang Jianliang Zuo Haibin

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The structure and realization of sinter mixing auto control system are mainly discussed in this paper. The system mostly constitute of sinter mixing software, iFIX and PLC. The sinter mixing software, as the third party software, communicate with iFIX. And iFIX mutually communicate with PLC. They all together realize the auto control system for sinter mixing.

**Keywords:** sinter mixing software iFIX PLC auto control

## 1 引言

配料过程是烧结生产工艺的一个重要工序,烧结过程的稳定与配料过程有着极其密切的关系<sup>[1]</sup>。在传统的烧结配料生产线上,主要依靠工人的“跑盘”抽样检查原料的配比,再进行控制,这样不仅速度慢、调节不及时,而且准确性差。引入计算机控制,实现烧结配料系统自动化,不仅能提高控制速度和配比的准确性,减轻工人劳动强度,而且能稳定烧结矿的化学成分<sup>[2]</sup>。自动配料系统在冶金行业应用非常广泛,近几年来随着计算机技术和 PLC 技术的飞速发展,国内外的组态软件不断完善,自动配料系统控制也在不断改进<sup>[3]</sup>。烧结系统自动化的实现现代烧结生产具有十分重要的意义。

## 2 优化配料模型

### 2.1 算法选择

为了保证烧结矿的化学成分和物理性质稳定,使其合乎高炉炼铁的要求,并获得较高的烧结生产率,必须根据烧结过程的要求和烧结矿品质的要求对不同的含铁原料、熔剂和燃料等进行精确配料。配料时要根据矿石原料的化学成分和配料所要求得到的结果来计算各种原料的配用量,并且要求原料成本较低。目前,我国采用的配料计算方法主要有:经验算法、简易理

论算法、迭代搜索法和基于多目标求解的规划调优法。算法的选择要适合现场的实际要求,与实际烧结状况紧密结合。由于目前烧结生产中,使用含铁原料的品种较多,多种矿石的烧结配料计算对烧结生产尤为重要。

多种矿石的烧结配料计算是在烧结配料简便算法的基础上发展而来,引入了单烧配加率的概念,指烧结料中某种矿石单烧所占的比率,根据参与配料的各铁矿石单烧配加率之和等于 1 的原则,列出一系列线性方程,然后求解方程组得到配料比,计算简便,结果准确。可实现由已知的原料成分和规定的烧结矿指标计算所需的原料配比。

### 2.2 优化配料软件的开发

确定合适的算法后,建立优化配料模型,利用可视化编程语言 Visual C++ 制作优化配料软件,作为第三方软件与上位机 iFIX 软件相连,实现 VC++ 程序与 iFIX 过程数据库之间的数据通讯,并与下位机 PLC 基础控制系统共同形成一个完整的烧结配料自动控制体系。

根据试验和现场生产需要,确定了烧结矿主要控制的指标有: TFe、SiO<sub>2</sub>、R、MgO。如图 1 所示,用户可以在主界面内设定这四种化学成分的控制值,输入参与配料计算的各种原料的化学成分。设定各必需值后,用户可自主选择手动或自动配料。手动配料需要

用户自主确定某些原料的预配比,对配料经验的要求较高,手动配料可计算3~4种铁矿石的配比;自动配料只需要用户按烧结厂的相关规定在主界面内输入

控制值,配料软件会将所有符合要求的配料方案存入数据库,供用户查看或筛选,自动配料可计算3~4种铁矿石的配比。

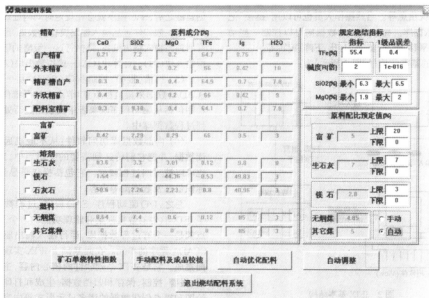


图1 软件主界面

### 3 烧结配料控制系统

#### 3.1 控制系统概述

配料控制系统包括上位机和下位机。上位机即CRT操作站,采用图形化的人机交互界面。主要功能是显示各种画面,实现现场数据采集、过程可视化及过程监控功能,操作员不仅可以通过各种画面的显示来观察整个系统的每个部分的变化情况,而且还可以通过画面上定义的各种按键以及对于整个系统定义的全局按键来实现对下位机PLC的各种操作控制。例如,控制电机的顺启、顺停、同启、同停。上位机画面主要包括:工艺流程图、各显示仪表图、各控制仪表图、配比计算图、流量计算图、以及配比、设定值等参数的趋势图。下位机即可编程控制器PLC,实现的功能主要有完成对电机各种运行方式的控制,对各种故障进行处理,完成各种过程变量的计算,其中包括流量、累计量、平均值、配比等。

#### 3.2 iFIX上位机<sup>[4]</sup>

目前在工业自动化控制领域,iFIX系列是最流行的工控组态软件之一。iFIX是Intellution Dynamics™\*

工业自动化软件解决方案家族中的HMI/SCADA解决方案,用于实现过程监控,并在整个企业网络中传递信息。

该系列软件以SCADA(Supervisory Control And Data Acquisition)为核心,实现包括监视、控制、报警、保存和归档数据、生成和打印报告、绘图和视点创建数据的显示形式等多种功能。它们包括数据采集、数据管理和集成3个基本功能。

数据采集是指从现场获取数据并进行处理的能力。数据管理包括由SAC(Scan, Alarm, Control)从DIT驱动程序映像表(Driver Image Table)读数据,进行处理并送到过程数据库以及内部数据库访问函数读数据,并传达到需要的应用中。在上述两者的基础上可简单方便地实现数据的全面集成,包括一系列如监视、控制等重要功能。由于其各方面的显著优点,已被广泛应用于各种生产过程自动化系统。

iFIX使用Intellution Workspace作为其人机界面。Intellution Workspace为所有Intellution Dynamic组件提供集成化的开发平台,其特有的动画向导、智能图符生成向导等强大的图形工具方便了系统开发,标签组编辑器大量节省系统开发时间。它内置了微软易学易用的Visual Basic For Application,使得无论是控制系统

的设计人员,还是开发及应用人员都能快速上手。图像应用的核心是它能够访问数据库的数据。为直接显示数据、图像应用提供了各种链接(links)。它显示系统数据或流程数据,并具有多种形式,如棒图、多笔图、时间信息、系统信息等。当然操作人员也可以用“链接”把数据写回数据库。而数据库的数据则可以控制一些运动特性,如平移、侧移、流动、上升、下降、旋转等。

iFIX 的基本结构(如图2所示):

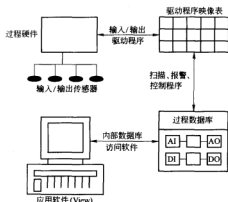


图2 iFIX 基本结构

(1) 过程硬件设备: iFIX 软件用于连接工厂中的仪表,它们使用的实时数据来自现场 PLC(可编程程序控制器)中的数据寄存器或另外一些输入/输出设备(如模拟量输入等)。

(2) 输入/输出驱动程序: 即 I/O 驱动器,也称为轮询任务。它作为 iFIX 和 PLC 之间的接口,其功能是从输入设备读数据并送到对应驱动程序映像表的地址里,同时读输出驱动程序映像表数据并送到相应的输出设备。

(3) 驱动程序映像表(DIT): 可以把它看成是内存中的一个数据区域,被划分为许多“邮箱”,由输入输出驱动程序创建和维护。其中每个邮箱称为一个记录,每个记录可以装一个或连续的数据点。驱动程序根据用户设置的通讯参数及轮询时间等信息创建和维护驱动程序映像表。通过访问驱动程序映像表, iFIX 可以向操作员显示接收的数据。然而,在访问数据之前, iFIX 需要有一个地方来保存得到的信息,这就需要建立一个过程数据库。

(4) 过程数据库(PDB): 它是 iFIX 的核心,由流程控制逻辑回路组成。描述形式是块(Block)和链(Chain)。一个块是一组被编码能实现具体任务的控制指令。一个链是一串连接在一起能创建控制回路的“块”序列,在 iFIX 中创建块可通过 iFIX 提供的数据库建立程序功能模块(Database Builder)来实现。用户要

创建一个新的块,必须输入块名,规定块接收值来源,块输出值去向,报警优先权,对临界值或一般数据值的改变怎样反应等来完成一个块的创建过程。然后,把创建的块连接起来构成链,每个链实现流程规定的操作。创建链之后, SAC 程序就会在规定时间内处理每个块里的指令。假如你想从输入输出设备读数据,经过计算后写回到该输入输出设备,则执行这一策略的链可以是模拟输入块(AI)—计算块(CA)—模拟输出块(AO)。

(5) 扫描、报警、控制程序(SAC): 是一个运行在 SCADA(数据采集监控系统)节点上的系统任务。它的功能包括从驱动程序映像表中读数据进行处理并传送到过程数据库中。

(6) 内部数据库访问软件: 从本地或远程数据库读数据,并把它们传送到需要的应用当中,当然,数据也可以被写回过程硬件。它包括操作员显示、数据库标识信息及数据流等内容。

总之, I/O 驱动程序、SAC 程序、过程数据库组成了 iFIX 软件的数据采集和管理功能。一个 SCADA 节点就是一个有过程数据库、运行输入输出驱动程序和 SCADA 程序的单元。在此基础上 iFIX 实现数据的全面集成。它是 iFIX 系列软件的核心内容,主要包括监视、报警、控制、保存和归档数据、生成和打印报表以及绘图和视点创建数据的诸多显示形式等内容。

### 3.3 PLC 下位机<sup>[5]</sup>

可编程序控制器(PLC)是一种新型的通用自动控制装置。它将传统的继电器控制技术、计算机技术和通讯技术融为一体,专门为工业控制而设计,具有功能强、通用灵活、可靠性高、编程简单、使用方便以及功耗低等一系列优点,并在生产过程中发挥了至关重要的作用。近几年来,随着计算机在操作系统、应用软件、通信能力上的飞速发展,大大增强了 PLC 的通信能力,丰富了 PLC 的编程软件和编程技巧,增强了 PLC 的过程控制能力。

PLC 的主要特点有: 高可靠性、丰富的 I/O 接口模块、采用模块化结构、编程简单易学、安装简单、维修方便。

PLC 实质是一种专用于工业控制的计算机,其硬件结构基本上与微型计算机相同,如图3所示。

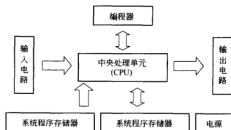


图3 PLC 内部结构



PLC的功能为:(1)逻辑控制;(2)定时控制;(3)计数控制;(4)步进(顺序)控制;(5)PID控制;(6)数据控制;PLC具有数据处理能力;(7)通信和联网;(8)其他;PLC还有许多特殊功能模块,适用于各种特殊控制的要求,如定位控制模块、CRT模块。

## 4 烧结配料系统自动化的实现

烧结自动控制系统组成如图4所示,配料室监控上位机包括 iFIX 工控组态软件和配料软件,配料软件

作为第三方软件与 iFIX 相结合,实现 VC++ 程序与 iFIX 过程数据库之间的数据通讯,将配料结果数据传到 iFIX 中;然后 iFIX 通过 I/O 驱动器与 PLC 进行实时数据交互,并通过 PLC 获取过程数据。

### 4.1 iFIX 与 PLC 之间的通讯

iFIX 组态软件带有 Modbus Ethernet I/O 驱动程序,iFIX 软件通过与各种过程检测硬件相应的 I/O 驱动程序软件接口从配置了 IP 地址的 RTU 组件 PLC 中

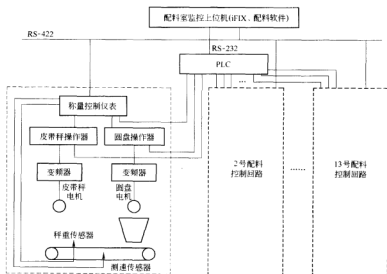


图4 配料自动控制系统组成

将现场数据采集到驱动器映像表(DIT)的指定地址,iFIX的内部数据库通过扫描报警控制(SAC)从DIT数据表中获得它所需的数据,进行处理并且将其送入过程数据库(PDB);内部数据库访问功能从PDB中读取数据并且传输给要求数据的应用软件,这样 iFIX 就可以在流程图上动态地显示现场各种 PLC 过程硬件的运行状态。iFIX 也可以按与上述相反的流程将数据写入 PLC 中实现控制功能<sup>[6]</sup>。具体过程如图5所示。

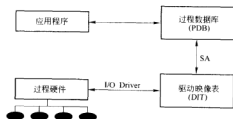


图5 iFIX 与 PLC 通讯过程

### 4.2 PLC 控制物料量

当某种物料量所需配重确定后,将其作为设定值输入称重控制仪表,圆盘下料落到称量皮带上,其重量由称重传感器检测,取得物料流量(测量值)的反馈电压信号(0~30 mV)到称重控制仪表并运算成为 PV 当前值,经 PI 运算再输出 4~20 mA 控制信号至变频器,以此改变其 U/F 输出值,从而改变圆盘转速来控制物料量的大小。为提高物料量的检测准确度和控制精度,系统可采用双调速机构进行控制,即称量皮带随圆盘下料量的多少可做相应同步调速,使称重传感器所承受的压力相对恒定。称重控制仪表同时输出两路控制信号,以满足对圆盘和称量皮带电机同步调速的要求<sup>[7]</sup>。

## 5 结论

由自动优化配料软件、iFIX 组态软件、PLC 及称重控制仪表等共同组成烧结自动优化配料控制系统,主要实现的功能如下:

(1) 优化配料,提高配料的精度,提供合理可靠的配料比;

(2) 烧结过程实时监控,显示整个配料工艺、流程画面、各设备瞬时运行情况、各原料瞬时累计消耗量、各原料的瞬间下料量、总流量及总累计量。

(3) 能快速修改各台核子秤的计量参数、配料系统的控制参数、时间设置参数等。

(4) 当系统各测量单元出现故障时,工艺流程主画面将以警示色提醒值班人员。当系统出现空仓或给料系统堵料而无法下料时,工艺流程画面也以警示提醒值班人员,同时出现声音报警,提醒值班人员及时处理。

与其他控制系统相比,此烧结自动优化配料控制系统优点如下:

(1) 配料软件利用 VC 开发完成,稳定性好,核心配料算法精确;

(2) iFIX 是最流行的工控组态软件之一,监控功能强大,能够对生产事件快速反映,减少原材料消耗,

提高生产率,从而加快产品对市场的反应速度,提高用户收益;

(3) 系统采用 PLC 作为下位机,安装方便,传输高速,具有实时性、高可靠性,配置简单灵活。

### 参考文献

- 1 郝建军,屈文艺,张晓. 烧结自动配料技术的开发与应用. 包钢科技,2002,28(3):49~56
- 2 从宏寿,葛声生. 马钢二烧结配料计算机控制系统. 冶金自动化,2003,(3):31~33
- 3 熊伟. 基于 PLC 与组态软件的自动配料系统的设计. 自动化博览,2006,(5):66~68
- 4 严耀辉. 工业自动化软件 FIX、iFIX 系列及其应用. 云南冶金,2002,31(2):66~69
- 5 于建林. 基于 HMI/SCADA 的高速公路隧道监控系统: [硕士学位论文]. 上海:华南理工大学,2002
- 6 陈丽华. 基于组态软件的电气化铁道监控系统. 仪器仪表学报,2004,25(4):581~583
- 7 莫良智,田建军,宁新国. 涟钢 30 m<sup>2</sup> 和 40 m<sup>2</sup> 烧结机自动配料控制系统. 自动化仪表,2000,21(2):35~36

# 不粘煤在捣固炼焦中的配比研究

茅占军 焦晋沙 郭汉杰

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:**我国煤炭资源虽然丰富,但炼焦用煤资源愈来愈贫乏,尤其是黏结性较强的焦煤、肥煤极其短缺。本课题研究采用神龙焦化厂工业生产数据,分析了在采用捣固炼焦工艺多配入不粘煤的情况下能否生产出合格焦炭,验证当不粘煤配比达到8%~10%情况下是否能够生产出一级冶金焦。结果表明,不粘煤配比达到预定目标时,能生产出合格的二级冶金焦;通过调节其他煤种比例,还能生产出合格的一级冶金焦。

**关键词:**捣固炼焦 配煤 炼焦煤 不粘煤

## Study on Blended Rate of Non-caking Coal in Stamping Coking Process

Shen Zhanjun Jiao Jinsha Guo Hanjie

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Coking coal resources is becoming less and less in China, especially the coking coal and fat coal of high adhesion. The operation data in Shenlong coking plant were used to analyze the results of the effects of non-caking coal rate. The results show: it is possible to produce qualified second-class coke by adjusting the blending ratio of slightly caking coal at 8%~10%. And it is also possible to produce first-class coke by adjusting the blending ratio of the other coals at a suitable level.

**Keywords:** stamping coking coal blending coking coal non-caking coal

## 1 引言

我国炼焦用煤资源愈来愈贫乏,尤其黏结性较强的焦煤、肥煤极其短缺。由于强黏结煤的配比不足,而导致我国生产的冶金焦炭大部分为3级焦和2级焦,1级焦很少。

到目前为止,捣固炼焦工艺中不粘煤配比情况不尽如人意,本文将对这一问题展开研究,提高不粘煤的配比,对于我国在焦煤、肥煤资源贫乏的情况下生产合格冶金焦具有十分重要的意义<sup>[1]</sup>。利用神龙焦化厂的工业生产数据和工业铁箱试验,通过改变配比及捣固条件,对在保证焦炭质量的同时能否达到多配不粘煤的目标进行验证,并分析配煤指标与焦炭质量之间的关系,从中找出合适的配煤指标。

## 2 原料煤分析

在煤种选择上结合山西神龙焦化厂当地情况及运输条件,选择使用本地及附近的厂家煤,作为捣固炼焦用的不粘煤选择府谷煤、榆林煤,这两种煤都属长焰煤。煤质分析指标如表1所示。虽然同一厂家的煤成分也会有变化,但其所属煤种一般不会变,当然也可随

当时测定结果划分为其他煤种,分析表1,把性质相近的归为一种,分别为焦二煤、1/3焦煤、长焰煤、瘦煤、瘦焦煤5种。

表1 各单种煤煤质分析

指标 厂家	M <sub>t</sub> /%	A <sub>d</sub> /%	V <sub>ad</sub> /%	S <sub>ad</sub> /%	G	Y/t/m
宏胜	12.4	10.33	21.22	1.14	74	14
昌旺	12.0	10.36	25.66	1.06	69	16
燕军	15.2	9.19	24.55	1.22	68	15
桑万	8.6	9.81	36.66	0.54	87	20
龙泽	9.2	9.78	36.60	0.46	80	18
许北	7.2	8.71	35.81	0.47	84	18
榆林	12.0	5.08	38.10	0.27	0	—
府谷	13.5	4.16	37.90	0.26	0	—
朝阳	11.2	9.46	16.98	0.97	29	6
东岳	12.8	9.85	18.40	0.69		
中古	9.8	10.08	17.50	0.85	38	5
论新	11.2	7.69	16.72	0.41	78	12

在初选煤种的情况下,结合神龙焦化厂两年来的生产实践,配煤比确定如表2所示。

表2 捣固炼焦配煤比(%)

编号	焦二煤	1/3焦煤	长焰煤	瘦煤	瘦焦煤
1	48	35	10	7	
2	20	35	10	5	30
3	22	50	8	10	10
4	19	48	9	10	14
5	45	35	10	5	5

### 3 实验过程及结果

把原料煤按表2不同配煤比进行工业实验,实验步骤为:

- (1) 各单种煤经配煤槽按所设定配煤比配煤;
- (2) 配好的煤经粉碎机粉碎到设定粒度;
- (3) 粉碎好的煤经传送带送到捣固机捣固;
- (4) 捣固好的煤饼推至炭化室进行炼焦。

试验产出的焦炭用米库姆转鼓试验测定其  $M_{40}$  和  $M_{10}$ 。炼焦配煤指标和焦炭质量指标分别列于表3~表7。

表3 配煤比1的配煤指标及焦炭质量指标

指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$G$	$X/\text{mm}$	$Y/\text{mm}$	粒度/%
配合煤1	9.6	9.60	29.71	0.80	58	37	15	85.2
配合煤2	8.8	9.58	28.00	0.87	61	39	16	85
指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	$M_{40}/\%$	$M_{40-25}/\%$	$M_{10}/\%$
焦炭1	7.8	13.28	0.99	0.70	85.8	85.8		8.8
焦炭2	8.0	12.87	0.99	0.68	86.17	86		8.8

表4 配煤比2的配煤指标及焦炭质量指标

指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$G$	$X/\text{mm}$	$Y/\text{mm}$	粒度/%
配合煤1	9.0	8.84	27.32	0.66	57	30	13	90.8
配合煤2	9.8	8.78	26.73	0.65	56	36	14	90.0
指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	$M_{40}/\%$	$M_{40-25}/\%$	$M_{10}/\%$
焦炭1	8.4	11.50	1.02	0.55	87.53		92.0	7.6
焦炭2	6.8	11.38	0.94	0.57	87.67		92.0	7.6

表5 配煤比3的配煤指标及焦炭质量指标

指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$G$	$X/\text{mm}$	$Y/\text{mm}$	粒度/%
配合煤1	10.6	9.97	29.52	0.83	54	36	17	84
配合煤2	11.6	9.60	30.36	0.78	50	35	15	84.6
指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	$M_{40}/\%$	$M_{40-25}/\%$	$M_{10}/\%$
焦炭1	9.0	12.93	0.93	0.76	86.21	81		8.0
焦炭2	9.4	13.24	0.99	0.74	85.84	84.3		7.9

表6 配煤比4的配煤指标及焦炭质量指标

指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$G$	$X/\text{mm}$	$Y/\text{mm}$	粒度/%
配合煤1	9.4	10.00	29.78	0.78	48	35	15	85
配合煤2	10.2	9.67	29.25	0.80	50	39	15	86
指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	$M_{40}/\%$	$M_{40-25}/\%$	$M_{10}/\%$
焦炭1	9.0	12.89	0.98	0.75	86.20	80.3		7.8
焦炭2	9.2	13.02	0.97	0.72	86.08	81.5		7.6

表7 配煤比5的配煤指标及焦炭质量指标

指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$G$	$X/\text{mm}$	$Y/\text{mm}$	粒度/%
配合煤1	10.2	9.67	28.92	0.84	56	33	15	85.5
配合煤2	10.4	9.43	29.06	0.84	54	40	14	85.6
指标	$M_c/\%$	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	$M_{40}/\%$	$M_{40-25}/\%$	$M_{10}/\%$
焦炭1	10.0	12.59	0.97	0.73	86.48	81.7		9.0
焦炭2	8.6	12.91	0.93	0.73	86.23	81.0		9.3

## 4 不同配比下的焦炭质量

本试验共有五个不同配比, 配比情况见表 2, 不同配比下记录四组数据, 对焦炭强度  $M_{40}$  和  $M_{10}$  取平均值, 以配比编号为横坐标, 焦炭强度为纵坐标作图 1 和图 2。

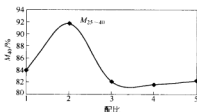


图 1 不同配比下的抗碎强度  $M_{40}$

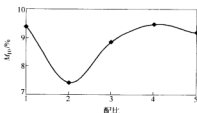


图 2 不同配比下的耐磨强度  $M_{10}$

由图 1 和图 2 可以看出, 配比 2 对应的焦炭质量最好, 抗碎强度最高, 耐磨强度最小, 强度达到了一级冶金焦的标准, 即  $M_{40} > 80.0$ ,  $M_{10} < 8.0$ 。配比 2 的长焰煤和瘦煤比例达到了 15%~20% 的预期目标, 在其他煤种配比合适情况下, 即保证配煤指标达到:  $G = 58 \sim 62$ ,  $Y = 12 \sim 15$ ,  $V_{ad} = 25 \sim 27$ ,  $A_d = 8 \sim 9$ ,  $S_{ad} \leq 0.66$ , 增加不粘煤降低了配煤灰分、硫分, 同时由于不粘煤价格比焦煤、肥煤低得多, 可以大大降低成本。结合表 2 从图中也可看出其他配比在不粘煤配比达到 8%~10% 可炼出二级冶金焦。

## 5 实验结果分析与讨论

### 5.1 配煤性质与焦炭成分的关系

从图 3 可看出, 煤中的硫基本都进入焦炭中, 只有一小部分随挥发分生成的气态物质散发到焦炉外, 如图知焦炭中的硫与配煤中的硫含量有如下的关系式:  $S_{焦炭} = 0.8687S_{配煤} + 0.009$ 。从图中也可看出, 当配煤  $S_{ad} \leq 0.66$  时, 对应的焦炭硫含量符合一级冶金焦的标准, 即  $S_{焦炭}$  小于 0.6, 当配煤  $S_{ad}$  在 0.75~0.85 之间可生产二级冶金焦。本试验中多配入低硫的陕西府谷煤可充分降低配煤的含硫量, 在保证配煤黏结性的同时多配陕西府谷煤有利于降低焦炭含硫量。

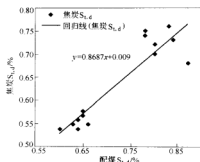


图 3 配煤含硫量与焦炭含硫量的关系

如图 4 所示, 焦炭灰分随配煤灰分的增大有增大的趋势, 配煤灰分的大小很大程度上决定着焦炭灰分, 在其他外部条件相同情况下, 他们之间有正比关系。当配煤灰分在 8~9 之间时, 焦炭灰分小于 12, 符合一级焦标准。本试验中多配入低灰的陕西府谷煤可充分降低配煤的灰分, 在保证配煤黏结性的同时多配陕西府谷煤有利降低焦炭灰分。另外也可通过洗煤降低灰分。

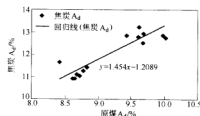


图 4 配煤灰分与焦炭灰分的关系

### 5.2 配煤性质与焦炭强度的关系

本试验中, 黏结性指数  $G$  表示煤黏结性物质的能力, 胶质层厚度  $Y$  表示煤的黏结性。从图 5 中可以看出, 焦炭的抗碎强度  $M_{40}$  与装炉煤黏结指数  $G$  值有一定的比例关系, 在一定范围内随  $G$  值的增大, 焦炭抗碎强度有增大的趋势。由图也可看出, 配煤黏结指数  $G$  值在 48~65 这一范围内即可满足焦炭抗碎强度的要求。当  $G$  值在 58~62 之间时抗碎强度能达到一级焦标准。

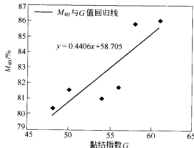


图 5 黏结指数与抗碎强度的关系

从图6看出,焦炭抗碎强度 $M_{40}$ 与胶质层厚度没有明显比例关系,在 $Y$ 值为15时, $M_{40}$ 变化很大。

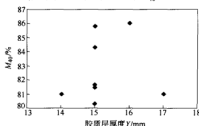


图6 胶质层厚度与抗碎强度的关系

本试验没用单种焦煤和肥煤,而是用的1/3焦煤和焦二煤,数据分析表明当不粘煤达到8%~10%,在不用纯焦煤、肥煤的情况下也可炼出合格冶金焦,甚至炼出一级冶金焦。即只要配合煤达到一定指标,就可以炼出合格冶金焦。通过上述分析,可通过配煤指标定性的预测焦炭质量。

## 6 结论

(1) 不粘煤配比达到8%~10%时(府谷长焰煤与

瘦煤(改性府谷煤)加和为15%~20%,即弱粘煤配比达到15%~20%时),能生产出合格的二级冶金焦。若1/3焦煤、瘦焦煤、焦二煤配比合适时可以生产出合格的一级冶金焦;

(2) 捣固炼焦保证了装煤堆密度在 $1.0 \sim 1.15 \text{ t/m}^3$ ,堆密度的提高进一步加强了煤粒间的结合,有利于在多配不粘煤的情况下生产出优质焦炭;

(3) 当配煤指标达到一定条件即可生产出合格冶金焦,如生产一级冶金焦的配煤质量指标要求: $G = 58 \sim 62$ ,  $Y = 12 \sim 15$ ,  $V_{\text{daf}} = 25 \sim 27$ ,  $A_d = 8 \sim 9$ ,  $S_{\text{ad}} \leq 0.66$ 。通过单种煤简单的加权可预测焦炭质量。

## 参考文献

- 1 马庆元. 中国炼焦煤资源的分布特征. 煤炭科学技术, 2004, 32(3): 63~66
- 2 Ironmaking and Steelmaking, 1997, (24): 293~299
- 3 Кузнецов В. М., Леонов А. А. 捣固煤料炼焦过程的特点. 燃料与化工, 1999, 30(6): 301~306
- 4 姚昭章. 炼焦学. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- 5 苏宜春. 炼焦工艺学. 北京: 冶金工业出版社, 1994

# 改质沥青对单种煤性质的影响

孙凤江 郭汉杰 张 军 王 敏

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:**通过在单种煤中加入改质沥青进行试验,得出改质沥青对单种煤的性能会产生影响。改质沥青的粘结性和对单种煤结焦性能的改变,使得炼焦配煤中按一定比例加入改质沥青后(配煤比与实际配煤一致),增加了配合煤中瘦煤、弱粘煤的配量,减少肥煤用量,降低了配煤成本,提高了焦炭质量,同时也扩大了炼焦煤资源。

**关键词:**煤焦化 改质沥青 配煤 单种煤

## Impacts of Modified Pitch on Single Coal Character

Sun Fengjiang Guo Hanjie Zhang Jun Wang Min

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Blend the modified pitch in the single coal experiment was conducted and then discussed the impact on the single coal after blending the modified pitch. Because modified pitch hold cohesive property, and it can modify single coal coking function, by adding modified pitch to scale in the coking matching coal (the blending ratio match up to actual situation), it can raise thin coal and slightly caking coal adding quantity in matching coal, and decrease fat coal adding quantity, and cut blending coal cost, and increase coke quality, and extend coking coal resources meantime.

**Keywords:** coal coking modified pitch mixing coal single coal

### 1 引言

我国煤炭资源比较丰富、品种齐全,但不均衡,资源按地区分布也不均衡,而且不同地区煤的特性差异较大<sup>[1]</sup>。我国的煤炭资源中,具有粘结性和结焦性的品种很多,但是,就单种煤而言,能够单独满足炼焦需要的资源却有限。

因此,在备煤和炼焦工艺已确定的条件下,配合煤的性质取决于参与配煤的各单种煤的性质及其配入比例。不同牌号的单种煤其性质不同,且各有特点,它们在配煤中所起的作用也不同。因此,有必要对单种煤的特性进行分析研究,并进行科学合理的选择,以便在炼焦配煤时充分发挥单种煤的特点,取长补短,从而得到满足焦炭性质要求的配合煤。本文就单种煤中配入沥青进行试验研究。

### 2 改质沥青的性质

煤沥青通常被认为由高分子量的焦化馏分和低分子量的塑化剂以及不溶的固体物质三部分组成。而这些部分的组合控制着煤沥青的性能。其中低分子量的塑化组分炭化时,虽不会结焦成炭,但与焦化组分形成

共溶剂。在高温下赋予沥青良好的流动性,即控制着煤沥青的高温粘度;焦化馏分是煤沥青炭化时结焦成炭的关键组分,这部分组分在高温下的流动性虽不及塑化组分,但当温度升高到一定程度时,对煤沥青的粘度也不会产生有害的影响;不溶的固体物质在炭化时重量基本不变<sup>[2]</sup>。

煤沥青是在常温下密度为  $1.25 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$  的黑色固体,加热到一定温度即呈软化液体状态。在显微镜下研究沥青时,发现有大小不同的分散粒子,沥青本身是一种无组织的固体。根据实验资料认为,沥青既可以处于胶体状态,也可呈玻璃状态,这都取决于加热温度,同时,沥青还具有聚合的特性。

由于炼焦生产的所有煤都含有丰富的沥青,它是这些煤粘结的基础条件。以沥青存在为条件的黏结过程及不黏结性的颗粒,由于其表面面积扩大而被活化。沥青在黏结过程中起重要作用<sup>[3]</sup>。

煤沥青加热到  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  时开始形成液晶,在液晶中高分子芳香化合物成层定向(中间相),即液晶系统出现在固体炭晶体发生之前。研究确定,在一定温度下以小球体形式生成中间相,该小球体是结构特别复杂的液晶。小球体的胚胎主要是在  $400^\circ\text{C}$  时产生

的,以后随着温度的升高,由于各向同性沥青和凝聚作用的结果,小球体开始迅速成长,所以相的比例总是向小球体的成长方向变化。其特点是堆积层很高,而且密实。为了强化中间相的形成,熔融沥青的黏度有很大作用。继续加热到 460~470℃ 时,会导致发泡膨胀,中间相变硬和形成沥青半焦结构。

改质沥青以芳香族化合物为主,以芳香族为主要成分的黏结剂能生成液晶化合物,适量添加此类黏结剂可提高焦炭的各向异性程度。同时,配合煤中含有适量的高煤化度瘦煤,可提高焦炭的各向异性程度。

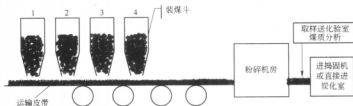


图1 配煤示意图

表1 改质沥青的性质

质量指标	软化点 /℃	甲苯不 溶物/%	喹啉不 溶物/%	$\beta$ 树脂 含量/%	结焦值 /%	挥发分 /%	灰分 /%	硫分 /%
改质沥青	108	31.38	11.68	19.70	58.8	56.2	0.16	0.68

随机抽取配沥青后煤样进行煤质分析,得到以下数据,分别列于表2~表6。

表2 瘦煤中配入改质沥青后质量变化

质量指标	$A_d$ /%	$V_{ad}$ /%	$S_{ad}$ /%	X/mm	Y/mm	G
瘦煤	11.35	18.24	0.93	24	<5	20
配3%沥青	10.96	19.19	0.92	25	7.0	21
配5%沥青	10.65	19.13	0.84	23	7.0	23

表3 1/3焦煤中配入改质沥青后质量变化

质量指标	$A_d$ /%	$V_{ad}$ /%	$S_{ad}$ /%	X/mm	Y/mm	G
1/3焦煤	10.48	32.52	1.08	35	18	82
配3%沥青	10.40	33.69	0.95	13	24	85
配5%沥青	10.23	33.73	0.94	22	27	86

表4 焦2煤中配入改质沥青后质量变化

质量指标	$A_d$ /%	$V_{ad}$ /%	$S_{ad}$ /%	X/mm	Y/mm	G
焦2煤	11.02	27.02	0.92	28	13	52
配3%沥青	10.90	28.46	0.85	25	21	65
配5%沥青	10.54	28.64	0.82	23	26	71

### 3 实验过程及结果

在宝钢焦化厂工业生产配煤过程中(图1),装煤斗由电脑控制其流煤速度。本文设计沥青配比梯度为3%和5%,此次试验只用1,2号装煤斗,分别装入单种煤和改质沥青,按照3%和5%的沥青配比分别设置装煤斗下流速度,经粉碎后随机取样送化验室进行煤质分析。分别以瘦煤、1/3焦煤、弱粘煤和焦2煤以及无烟煤中加入改质沥青,研究改质沥青对单种煤的黏结性的影响。表1为改质沥青的有关性质的实验数据。

表5 弱粘煤中配入改质沥青后质量变化

质量指标	$A_d$ /%	$V_{ad}$ /%	$S_{ad}$ /%	X/mm	Y/mm	G
弱粘煤	10.83	30.40	0.92	46		5
配3%沥青	10.83	31.30	0.88	34	5	10
配5%沥青	10.37	31.03	0.85	39	5	12

表6 无烟煤中配入改质沥青后质量变化

质量指标	$A_d$ /%	$V_{ad}$ /%	$S_{ad}$ /%	X/mm	Y/mm	G
无烟煤	14.54	10.73	0.45			
配15%改质沥青	13.31	15.09	0.41			
配15%改质沥青	12.82	17.39	0.39			
配20%沥青	11.29	19.23	0.38		<5	11

### 4 结果分析与讨论

表2~表6分别为瘦煤、1/3焦煤、焦2煤、弱粘煤和无烟煤中配入改质沥青后对焦炭质量的影响。可以看出,由于沥青的配入,对于1/3焦煤和焦2煤的胶质层指数和黏结能力均有大幅提高,而对本身黏结性较差的瘦煤和弱粘煤来说,黏结性指标并未提高,无烟煤中只有在沥青配入20%以后,才逐渐产生黏结性。观察以上单种煤的胶质层厚度测定曲线,发现由于煤沥青的存在,单种煤的胶质体产生时间有不同程度的提前,1/3焦煤分解温度由加热后50 min的270℃提前到30 min的250℃,最大胶质层厚度产生时间由加热后150 min的610℃提前到120 min的520℃。Y值图形由波形发展为山形;焦2煤分解温度由加热后60 min的340℃提前到50 min的310℃,最大胶质层厚度产生



时间由加热后 130 min 提前到 115 min, 胶质层最大厚度产生温度由 550℃ 降低到 505℃。Y 值图形由微波形发展为山形; 瘦煤、弱粘煤 Y 值图形仍为平滑下降形, 但配入 5% 沥青的弱粘煤在加热 135 min 后开始出现胶质层。配入 5% 沥青的瘦煤在加热 50 min, 温度达到 270℃ 开始分解, 而单一瘦煤在加热 90 min, 温度达到 430℃ 后开始分解。根据沥青对单种煤性质的影响, 可见, 改质沥青对 1/3 焦煤和焦 2 煤的黏结性有很大程度的提高, 可将 1/3 煤提高到肥煤质量。因此, 当煤的变质程度低, 结焦性能差时, 沥青添加剂对结焦性的作用是明显的。

## 5 结论

(1) 配合煤中增加一定量的改质沥青, 不仅作为黏结剂, 其根本作用是使某些单种煤发生一定程度的

变质, 改变其塑性状态和塑性区域, 促进各项异性碳的发展。增加了配合煤的容水性。

(2) 利用改质沥青的黏结性及其对单种煤结焦性的改变这一性质, 在炼焦配合煤中按一定比例加入改质沥青, 配煤比与实际配煤相比, 增加了配合煤中瘦煤、弱粘煤的配量, 减少肥煤用量, 降低了配煤成本, 提高了焦炭质量, 同时也扩大了炼焦煤资源。

## 参考文献

- 1 唐莉. 炼焦用单种特性煤研究及其选择. 鞍钢技术, 2002, (1): 13~15
- 2 许斌, 潘立慧. 著. 炭材料用煤沥青的制备、性能和利用. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2002
- 3 张振勇, 李文华, 等主编. 煤的配合加工与利用. 北京: 中国矿业大学出版社, 2000

# 改质沥青对气煤结焦性质的影响

孙凤江 郭汉杰

张 军

(北京科技大学冶金与生态工程学院) (宣化钢铁集团有限责任公司焦化厂)

**摘 要:** 通过将改质沥青作为黏结剂添加到气煤中,研究其对气煤结焦性质的影响,结果表明沥青的加入提高了配合煤流动性,促进焦炭结晶的成长,改善焦炭的结晶性和显微组织,同时增加煤容腔能力。因此,它们可以部分替代强粘煤或增加炼焦中不粘煤的用量。研究寻找一条有效的扩大炼焦煤源的途径。

**关键词:** 煤焦化 改质沥青 气煤 结焦性

## Effects of Modified Pitch on Coking Property of Gas Coal

Sun Fengjiang Guo Hanjie

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

Zhang Jun

(Coking Plant of Xuanhua Iron and Steel Inc.)

**Abstract:** This paper studies the effect of its coking property by adding modified pitch as a binder in gas coal. The results show that it can raise flow degree of matching coal, and promote coke crystal growing up, and improve coke crystal property and microscopic structure, meantime increase the dissolve inert material ability of coal. So, gas coal not only can replace high caking coal partly but also increase the quantity of non caking coal. Lastly, we can obtain a valid approach of extending coking coal resources.

**Keywords:** coal coking modified pitch gas coal coking property

## 1 引言

我国是世界上少数几个一次能源以煤炭为主的国家之一。煤炭在能源结构中占有很大的比重,对国民经济具有十分重要的意义。从全国不同煤种的储量分布看,炼焦煤占全国煤炭储量的30%,非炼焦煤占56.63%。在炼焦煤中,气煤(包括1/3焦煤)比例最大,约占炼焦煤的55.78%<sup>[1]</sup>。各种炼焦煤由于其变质程度不同,而结焦性质不同,单种煤炼焦,在抗碎强度和耐磨强度上有很大差别,必须进行配煤炼焦。为扩大炼焦煤资源,节约优质炼焦煤,改善配煤质量,提高焦炭质量。宣钢通过实验总结出改质沥青对1/3焦煤的改性作用,并将其运用到配煤炼焦生产中,取得了非常好的效果。

## 2 气煤对焦炭质量的影响及改质沥青的性质

气煤是指变质程度较低的烟煤。气煤的挥发分高,在加热时,产生的胶质体热稳定性差、黏度小、流动性强,在生成半焦时胶质体易分解并析出大量气体,固化的部分较少。气煤的黏结性较弱。气煤单独炼焦时

能形成焦炭,但焦饼收缩大,焦炭纵裂纹多,焦炭细长易碎,气孔大而均匀,反应性强。气煤的结焦性较差。配煤中配入气煤,可以降低炼焦过程中的膨胀压力,对焦炉有利;可以增加焦饼的收缩度,有利于推焦,能增加煤气和炼焦化学产品的产率。但是,配入气煤将使焦炭的块度变小,抗碎强度和耐磨强度均较差。

沥青分为低温沥青、中温沥青、高温沥青和改质沥青。改质沥青与高温沥青的区别在于:高温沥青仅对软化点有要求,而改质沥青除了软化点与高温沥青相近外,还对沥青组分含量和结焦值等有具体的要求,即改质沥青体现对煤沥青结构组成和质量品级的要求。软化点仅为表征改质沥青塑性流变性的指标之一,准确评价煤沥青黏结剂的性能,还需要全方面分析诸如QI、TI、 $\beta$ 树脂含量、结焦值、C/H原子比等性能指标<sup>[2]</sup>。

改质沥青分子可以看成是一个或多个单位构造体,通过脂肪族链结合而形成的多核多环结构模型,主要由芳烃、杂环化合物等缩聚产物构成。改质沥青结构稳定并易发生缩聚反应;改质沥青的热挥发比中温沥青平缓,其在较宽的温度范围内分解,有利于煤沥

青稠环芳烃分子缩聚成焦,从而增加了其结焦值。

改质沥青中的 TI(甲苯不溶物)是煤沥青中形成黏结焦的主要组分,主要起黏结桥的作用,其结焦值可达 90%—95%,对骨料的黏结起重要作用。具有热可塑性。但其含量过高会影响煤沥青在混捏时的黏结性能<sup>[3]</sup>。

QI(喹啉不溶物)是沥青中的高分子树脂,不溶于喹啉的组分。是煤沥青中的惰性组分。

$\beta$ 树脂是煤沥青中溶于喹啉但不溶于(甲)苯的组分,又称为沥青树脂,是中、高相对分子质量的稠环芳烃,黏结性好,是煤沥青黏结剂中起黏结作用的主要成分,其在含量上等于煤沥青 TI 与 QI 的差值。改质沥青黏结剂的  $\beta$ 树脂决定着其黏结性能。

由于煤沥青为煤焦油蒸馏后的残余物,主要含有稠环芳烃,脂肪族化合物很少,硫分和灰分都很低,而且煤沥青为热塑性物质,在常温下是固体,稍加热就能溶化成液体,在适当的温度下溶化成液态的煤沥青具有良好的黏结能力。根据中间相(液晶)理论,以芳香族化合物为主要成分的黏结剂能生成液晶化合物,适量添加此类黏结剂可提高焦炭的各向异性程度<sup>[4]</sup>。宣钢生产的改质沥青质量指标如表 1 所示。

表 1 改质沥青的质量指标

质量指标	软化点/℃	甲苯不溶物/%	喹啉不溶物/%	$\beta$ 树脂含量/%	结焦值/%	挥发分/%	灰分/%	硫分/%
改质沥青	108	31.38	11.68	19.70	58.8	56.2	0.16	0.68

### 3 配改质沥青对气煤结焦性能的影响实验及讨论

气煤采用宣钢焦化厂使用的内蒙气煤,实验利用宣钢工业配煤装置。本文选 3 个沥青配比(5%, 6%, 8%),在配煤装置上气煤与改质沥青按预定比例混合,取样送化验室研究气煤的质量变化。

#### 3.1 胶质层厚度 Y 值的测定

图 1 为胶质层测定仪。把煤放在在特制的煤杯中,自杯底进行单侧加热,当加热到一定温度后,杯中的煤样就会处于一系列的等温层中。煤杯内的煤样受热后分为三层,如图 2 所示。

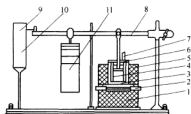


图 1 胶质层测定仪

- 1—加热炉; 2—硅碳棒; 3—煤杯; 4—热电偶; 5—压力盘;  
6—压板; 7—探针孔; 8—杠杆; 9—记录笔;  
10—转筒; 11—砝码

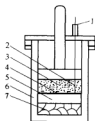


图 2 煤杯中煤样受热后的状态

- 1—探针; 2—压力盘; 3—煤杯; 4—胶质层上层;  
5—胶质层; 6—胶质层下层; 7—半焦

在整个试验过程中,胶质层厚度是从小到大,又从小到变化的,这期间有一个厚度的最大值,称为胶质层的最大厚度,用 Y 表示,称为 Y 值,单位为 mm。Y 值用标有刻度的探针,按不同时间测得数据后作图得出。

#### 3.2 试验结果及分析讨论

表 2 为气煤的质量指标,气煤的胶质层厚度测量曲线如图 3 所示,反射率分布曲线如图 4 所示。

表 2 气煤的质量指标

质量指标	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{ad}/\%$	$X/\text{mm}$	$Y/\text{mm}$	G	反射率/%
气煤	10.48	32.52	1.08	35	18	82	0.967

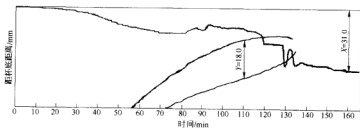


图 3 气煤的胶质层厚度测量曲线

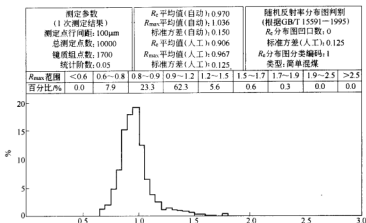


图4 某气煤的反射率分布曲线

通过在气煤中加入预定比例的改质沥青,研究改质沥青对气煤黏结性的影响。实验数据如表3所示。图5~图7为某气煤加入不同比例的改质沥青后其胶

质层测量曲线的变化情况。图8~图10为其反射率分布的变化情况。

表3 配入不同比例的改质沥青后气煤的质量

质量指标	$A_d/\%$	$V_{ad}/\%$	$S_{d,e}/\%$	$X/\text{mm}$	$Y/\text{mm}$	G	反射率/%	活 惰 比
气 煤	10.48	32.52	1.08	35	18	82	0.967	1.20
配入5%改质沥青	10.23	33.73	0.94	22	27	86	1.114	1.70
配入6%改质沥青	10.42	33.86	0.96	13	26	83	1.043	3.02
配入8%改质沥青	10.31	33.97	0.87	8	27	84	1.170	2.51

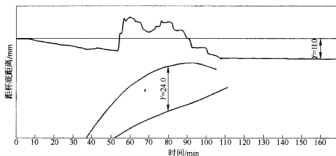


图5 配入5%改质沥青后气煤的胶质层厚度测量曲线

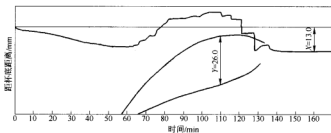


图6 配入6%改质沥青后气煤的胶质层厚度测量曲线

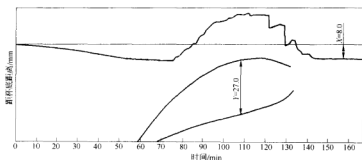


图7 配入8%改质沥青后气煤的胶质层厚度测量曲线

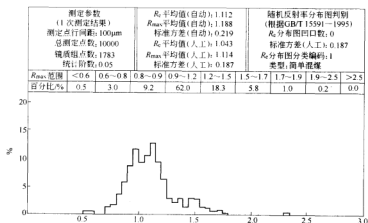


图8 配入5%改质沥青后气煤的反射率分布曲线

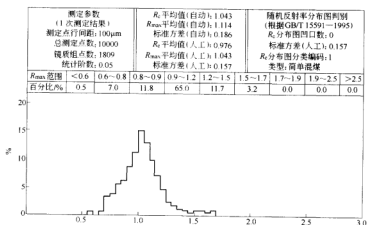


图9 配入6%改质沥青后气煤的反射率分布曲线

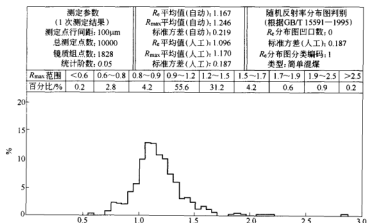


图10 配入8%改质沥青后气煤的反射率分布曲线

可以看出,在气煤中加入改质沥青后,气煤的黏结性指标提高,胶质层厚度增加。 $Y$  值图形由波形成山形;图3与图5~图7的胶质层厚度测量曲线相比,其单种煤的胶质体产生时间有不同程度的变化,原气煤与加入5%改质沥青后的气煤比较,分解温度由加热后80 min的400℃提前到50 min的310℃,最大胶质层厚度产生时间由加热后110 min的490℃提前到80 min的400℃。原气煤与加入6%或8%改质沥青后的气煤比较,塑性区间由原来的400~550℃扩大到240~550℃。图4与图6~图8相比,从微观结构来看,活惰比大幅度提高,反射率提高到肥煤指标。从各项质量指标分析,加入一定量的改质沥青后,气煤的结焦性发生本质变化,具有了肥煤的结焦性质。

由于气煤加入改质沥青后,结焦性提高,在20 kg小焦炉试验中用气煤代替全部肥煤,其他煤种配比不变,进行配煤炼焦试验,结果表明两种配比的小焦炉焦炭的 $M_{25}$ 、 $M_{10}$ 指标非常接近。但 $M_{40}$ 略有所下降。

在高挥发分的焦煤、弱粘煤、瘦煤中配入分别配入5%的改质沥青后,瘦煤、弱粘煤 $Y$ 值图形仍为平滑下降形,但配入5%沥青的弱粘煤在加热135 min后开始出现胶质层。配入5%沥青的瘦煤在加热50 min,温度

达到270℃开始分解,而单一瘦煤在加热90 min,温度达到430℃后开始分解。

#### 4 结论

(1) 当煤的变质程度低、结焦性能差时,沥青添加剂对结焦性的作用是明显的;改质沥青以芳香族化合物为主,以芳香族为主要成分的黏结剂能生成液晶化合物,适量添加此类黏结剂可提高气煤的结焦性能。

(2) 配煤中加入改质沥青作为活性添加剂,是提高配合煤流动性,促进焦炭结晶的成长,改善焦炭的结晶性和显微组织,同时增加煤容情能力,因之,它们可以部分替代强粘煤或增加炼焦中不粘煤的用量。

#### 参考文献

- 1 陈文敏,张自勤,主编. 煤化学基础. 北京:煤炭工业出版社,1993:284~286
- 2 许斌,潘立慧,著. 炭材料用煤沥青的制备、性能和利用. 武汉:湖北科学技术出版社,2002:29~32
- 3 许斌,潘立慧,著. 炭材料用煤沥青的制备、性能和利用. 武汉:湖北科学技术出版社,2002:81~84
- 4 [波]泽林斯基 H, 等著. 炼焦化工. 赵树昌,等译. 北京:煤炭工业出版社,1993:125~127

# 提高焦炭质量工艺研究

李志谦 高斌 孟祥龙

(北京科技大学)

**摘要:** 焦炭质量是高炉生产操作取得良好指标的关键,尤其是焦炭的高温性能指标。本文给出了宣钢焦化厂不同配煤条件下焦炭反应性、反应后强度的试验结果。同时,综合考虑降低炼焦成本和提高焦炭质量,介绍了为改善焦炭质量采取的几项技术措施。

**关键词:** 焦炭质量 高炉 技术措施

## Study on Technology of Raising the Coke Quality

Li Zhiqian Gao Bin Meng Xianglong

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The coke quality is the key to getting an adoptable index in BF production operation, especially the high temperature characteristics of coke. Experimental results of coke reactivity and coke strength after reaction of coke plant under different coal blending conditions in Xuanhua Steel are given in this paper. Reducing the coking cost and improving the coke quality are also taken into account, and some technical measures taken to improve the coke quality are introduced.

**Keywords:** coke quality BF technical measure

### 1 引言

传统观念中焦炭在高炉炼铁过程中所起的重要作用包括供热、还原剂、骨架和供碳四个方面<sup>[1]</sup>。近几年来随着高炉生产技术的发展,尤其是高炉喷吹煤粉等新技术的不断发展并且广泛应用,焦炭作为热源和还原剂的作用逐步被削弱,但是其作为骨架的作用却显得尤为突出。在这种情况下,如何提高焦炭质量,降低焦比和增加高炉单炉生产能力等,成为人们日益关注的问题。焦化工业的不断更新、改造和发展以及现代化技术的应用,使得在降低焦炭生产成本的同时,提高了焦炭质量,为高炉实现顺利的低焦比冶炼提供可能,以实现焦炉—高炉的总体效益。

### 2 宣钢焦炭质量与高炉技术经济指标关系

焦炭质量(水分、灰分、硫分、粒度及机械强度)直接影响着高炉生产操作,与高炉的经济指标有着密切的关系。

#### 2.1 焦炭中的水分、灰分和硫分

焦炭水分高低取决于熄焦方式,由于焦炭的水分在高炉的上部炉喉蒸发,并与气体一起离开反应空间,

所以水分不会给高炉使用焦炭造成较大麻烦。但是,水分含量的波动可以对高炉冶炼热制度产生不利影响,因此要求焦炭水分稳定。

灰分是焦炭中的惰性物质,其主要成分是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,焦炭灰分的增加将引起焦炭消耗量不成比例的增大,会使高炉渣量大增,渣比、焦比增加,铁产量降低。经验数据表明,焦炭灰分每增加 1%,焦炭价格要折扣 2.5%。以宣钢焦化厂年产焦炭 150 万 t,冶金焦收率 94% 计算,则年减少利润达 2900 万元;而焦炭灰分每增加 1%,焦比则上升 2%~3%,石灰石用量增加 2.55%,生铁产量则降低 2% 左右。

焦炭的硫分是评定焦炭质量很重要的指标,由于焦炭中的硫是一种有害物质,因此,焦炭中硫分的高低直接影响高炉冶炼<sup>[2]</sup>。在高炉生产中为了脱硫,需要多加熔剂,从而导致焦比的增加,故此焦炭中的硫分越低越好。一般来说,冶金焦硫分每增加 0.1%,焦比升高 1.2%~2%,高炉利用系数降低 2%~3%,生铁产量下降 2% 左右。然而作为炼焦必需的强黏结性肥煤和焦煤正是高硫煤,煤中的硫在炼焦过程中 70% 保存于焦炭中,尽管通过适当选择炼焦煤,可以降低焦炭的硫分,但由于煤的硫分分布在其有机物与灰分之间,通过炼焦煤的深度洗选可以降低焦炭的硫含量,因此开发炼焦煤源和新的配煤技术乃是当务之急。

## 2.2 焦炭的粒度与强度

在高炉的下部,焦炭是唯一的固体组分,固体焦炭的存在能保证炉料的透气性,因此焦炭的粒度组成和强度对高炉生产效益也起着至关重要的作用。宣钢焦化厂焦炭的粒度组成如表1所示。

表1 宣钢焦化厂焦炭粒度组成

粒 级/mm	>25	15~25	5~15	0~5
所占百分比/%	94	1	1	4

大部分高炉操作人员认为,只要所用焦炭耐磨性好,最好使用粒度不大、粒度组成范围较窄的焦炭<sup>[3]</sup>。如果焦炭的粒度组成范围缩小,则焦炭层的透气性比烧结矿要大的多。为了使高炉顺行,要求焦炭粒度在一定范围内,如宣钢为不小于25 mm和不大干80 mm。

焦炭在运输过程和高炉生产过程中要受到撞击、挤压、研磨作用,所以它必须具有一定的强度,才能保证在高炉内能达到粒度要求,满足高炉生产需求,因此焦炭的抗碎强度和耐磨强度是高炉冶炼对焦炭要求的重要指标。近年来,随着高炉容积的增大,新技术的运

用,焦炭作为骨架作用越来越突出,另外由于高炉喷吹煤粉技术的应用,提高了焦炭负荷,这就要求焦炭必须具有足够的冷强度。

除了冷强度,焦炭的高温强度也越来越受到人们的重视。使用焦炭的反应性(CRI,%)和反应后强度(CSR,%)作为评价焦炭高温强度的主要指标。为此,宣钢进行了焦炉优化配煤试验,对焦炭的反应性、反应后强度进行了试验。表2为炼焦用煤指标,表3为配合煤中未配入沥青前对3号、4号焦炉焦样进行的试验结果。

表2 宣钢焦化厂3号、4号焦炉炼焦用煤指标

煤 种	M <sub>r</sub> /%	A <sub>d</sub> /%	V <sub>ad</sub> /%	S <sub>g</sub> /%	X/mm	Y/mm	G
焦 1	11.7	10.18	23.52	0.96	29.8	17.2	80
焦 2	10.1	10.36	20.29	1.04	25.3	13.9	78
气煤	10.5	10.98	30.30	0.96	32.8	18.7	82
肥煤	11.3	10.15	29.47	1.11	22.8	23.7	93
弱粘煤	8.0	10.30	18.08	0.85	21.0	5.0	16
瘦煤	10.6	10.27	17.35	0.95	29.2	5.0	43
贫瘦煤	12.8	10.27	15.44	0.86	22.0	5.0	16

表3 宣钢焦化厂3号、4号焦炉焦炭反应性、反应后强度试验结果

试 样	配煤比/%						冶金焦指标/%					
	焦1	焦2	肥煤	1/3焦煤	瘦煤	弱粘煤	灰分	硫分	M <sub>40</sub>	M <sub>10</sub>	CRI	CSR
2005-03-14	28	15	23	26	5	3	13.50	0.75	80.0	8.0	37.9	50.9
2005-03-16	28	15	23	26	5	3	13.58	0.68	80.0	7.2	36.0	53.8
2005-03-21	28	15	23	26	5	3	13.72	0.75	79.6	7.6	32.7	59.6
2005-03-23	24	18	25	28	5		13.92	0.82	81.2	6.8	34.7	54.1

从表3可以看出,只有一个焦样的热性能指标较好。同一配煤比的焦样热性能波动较大,这与生产用煤有关。

2005年6月焦化厂实现了在配合煤中配入散沥青的大工业生产,为此又对焦炭的反应性和反应后强度进行了试验分析。表4的试验结果表明,煤中添加

沥青可以改善焦炭的高温强度,且效果比较明显。在煤中添加沥青后,反应性(CRI)稳定在25.0%左右,与不配沥青相比,下降了8~9个百分点;而反应后强度(CSR)稳定在59.0%左右,比不配沥青相比,提高了约4~5个百分点;采取配加沥青的技术措施,焦炭质量明显提高。

表4 宣钢焦化厂配沥青后反应性、反应后强度试验结果

试 样	配煤比/%							冶金焦指标/%					
	焦1	焦2	肥煤	1/3 焦煤	进口 澳洲煤	瘦煤	沥青	1号、2号焦炉		3号、4号焦炉		CRI	CSR
								M <sub>40</sub>	M <sub>10</sub>	M <sub>40</sub>	M <sub>10</sub>		
6月	20	10	17	20	5	23	5	80.9	7.4	80.4	7.3	23.5	62.3
7月	20	12	12	25	5	21	5	81.8	7.2	80.8	7.3	25.4	59.0
8月	20	12	11	25	5	22	5	81.7	7.1	81.3	7.1	27.2	58.3
9月	20	12	14	25	5	20	4	81.7	7.1	81.4	7.2	25.7	58.5
10月	28	10	18	25	5	12	2	82.4	7.0	81.8	7.2	25.1	59.3
11月	28	10	18	25	5	12	2	83.0	6.6	82.5	6.8	25.4	59.5
12月	28	10	18	28	5	12	2	82.7	6.4	82.4	6.5	24.9	60.5



焦化厂还注意提高装煤堆密度,提高炼焦最终温度,选择由碱金属和含硫量低的低挥发分煤和中等挥发分配合煤,以保证炼制而成的焦炭能够改善焦炭反应性与反应后强度,能够确保高炉处于良好的运行状态。

### 3 改善焦炭质量的其他措施

为了保证生产优质焦炭,为高炉取得良好技术经济指标提供基础,宣钢焦化厂还在以下方面采取了相应的技术措施:

(1) 采用新技术,稳定降低焦炭水分。按 GB 的标准冶金焦水分应稳定控制在 3%~7% 之间。焦炭水分的高低主要取决于熄焦方式,传统的熄焦方式为湿法熄焦,该方式焦炭水分一般都大于 5%,甚至高于 7%。宣钢焦化厂原 1 号、2 号焦炉采用的是湿法熄焦,虽然加强操作管理,严格控制熄焦时间,但水分仍在 5.5% 以上,而在建 3 号、4 号焦炉时,采用了低水熄焦方式,焦炭平均水分明显低于湿法,平均水分为 3.8%,比湿法熄焦水分低 1.7% 以上。并且焦炭水分保持稳定。另外,焦炭的显热约占焦炭耗热量 40%,采用干法熄焦可回收焦炭显热的 80%,在焦化厂有显著的节能效果。据有关数据介绍,采用干熄焦每吨干焦可生产压力为 3.5~3.9 MPa 蒸汽约 540 kg,同时  $M_{40}$  可增加 2%~4%, $M_{10}$  可降低 1%,高炉焦比降低 3%,这对焦炉和高炉的总体效益是非常明显的。

(2) 焦炭整粒。由于近年来高炉逐步向炉容大型化、操作自动化方向发展,并且努力提高煤比,对焦炭在高炉中的料柱骨架作用要求更高。因此,对焦炭粒度的要求也相应提高。对焦炭粒度除筛分选择外,还可通过转鼓整粒。转鼓整粒方法在焦化工艺流程中能够做到,成本适中。经过转鼓整粒后的焦炭其耐磨强度也能得到提高,其  $M_{40}$  指标可提高 3%~5%, $M_{10}$  可下降 0.3%~0.6%,粒度均匀系数提高 0.65,25~80 mm 粒级焦炭提高 8%~9%,>80 mm 粒级焦炭下降 10%。

(3) 备煤采用新工艺。装入焦炉的煤料质量,是决定焦炭质量的主要因素,为了改善焦炭质量,近年来对炼焦煤的配制,各企业做了大量的工作,宣钢焦化厂先后实现了对大同煤的选择性粉碎、用焦油渣制型煤配煤、原料煤的二度洗选、散沥青配煤等技术,使焦炭

质量有了很大的改善。目前又开展采用煤岩分析对配合煤进行优化的工作,以寻求最佳配煤比和最低的配煤生产成本。

(4) 二度洗选,降低配合煤的灰分、硫分。尽可能地利用低价煤成了焦化企业降低生产成本的一个有效途径。但是低价煤的质量又对焦炭质量有很大影响,为此对煤的二度洗选成为焦化厂最大限度地使用黏结性差的煤、降低洗精煤灰分硫分、降低配煤成本、提高焦炭质量的有效途径之一。宣钢焦化厂于 2002 年建成投产炼焦煤洗选工艺,入洗原煤来自张家口和大同地区黏结性差的煤,以洗土城煤为例,入洗原煤灰分为 16.64%,硫分为 0.84%,G 值为 76.0,洗出的精煤产品质量为灰分 7.18%,硫分 0.65%,G 值为 88。洗精煤灰分硫分低于公司规定的指标,为提高焦炭质量、降低炼铁焦比、提高高炉—焦炉综合效益打下了良好基础。

(5) 配沥青降低煤的灰分、硫分。在煤中掺加沥青,由于熔化迅速,可渗透到煤的颗粒之间并使之溶解,使物质的接触改善并提高热传导,从而较好地利用了煤的塑性,改善煤的结焦性,达到提高焦炭质量的目的。根据宣钢条件,煤中掺沥青最佳配加量在 2%~6%。宣钢配煤中由于加入沥青作为活性添加剂,提高了配合煤流动性,促进焦炭结晶的成长,改善焦炭的结晶性和显微组织,同时增加煤容性能力。宣钢焦化厂通过大量的实验,实现了炼焦配合煤中配沥青的工业生产,生产实际表明,增加沥青配比,减少了肥煤配量,增加 1/3 焦煤的配量,同时可将瘦煤比例增加到 20% 以上,合理利用了炼焦煤资源,降低配煤成本,同时提高了冶金焦质量,取得了显著效果(见表 5~表 7)。

表 5 宣钢焦化厂配入沥青前后的配合煤配比 (%)

肥煤	1/3 焦煤	焦 1 煤	焦 2 煤	瘦煤	澳洲煤	沥青
25	30	16	24	0	5	0
17	20	20	10	23	5	5

表 6 宣钢焦化厂配入沥青前后的配合煤质量

质量指标	灰分/%	挥发分/%	硫分/%	Y/mm	G
配入沥青前	10.66	28.79	0.84	17.6	84
配入沥青后	9.98	27.4	0.84	21	76

表 7 焦化厂配入沥青前后的焦炭质量

质量指标	灰分/%	硫分/%	$M_{40}/\%$	$M_{10}/\%$	CR1/%	CSR/%	OTI	冶金焦气孔率/%	冶金焦气孔壁厚度/ $\mu\text{m}$
配沥青前	13.68	0.73	79.1	7.7	35.5	53.3	137.2	58.2	80.8
配沥青后	12.77	0.76	81.3	7.1	25	60	146.8	49.6	120.91

由于沥青灰灰的特性,可以有效地降低配合煤灰分,使得冶金焦炭的灰分降低了约 1% 以上,同时冶金焦强度也得到了提高,由  $M_{40}=79.1\%$ , $M_{10}=7.7\%$

提高到  $M_{40}=81.3\%$ , $M_{10}=7.1\%$ ,为高炉顺行,降低焦比起到了积极作用。

(6) 选择性破碎,改善焦炭强度。炼焦用配合煤

除按比例均匀、准确配合外,还需要配合煤达到一定的细度(3 mm 以下的煤量占总煤量的比例)。宣钢焦化厂炼焦用的大同煤就是一种弱粘煤,与其他炼焦用煤相比,其硬度大,且惰性组分含量高达 48.6%,粉碎性较差,为此该厂将大同煤进行了选择性预粉碎后,再与配合煤一起进行二次粉碎,此系统投运后,整体配煤粉碎细度比以往提高了 1.6 个百分点,同时焦炭强度  $M_{40}$  保持在 82.0% 以上,  $M_{10}$  保持在 7.6% 以下。

#### 4 结论

本文通过对宣钢焦化厂炼焦配煤数据分析,得出以下结论:

(1) 同一配煤比的焦样热性能波动较大,这与生

产用煤有关。

(2) 煤中添加沥青可以改善焦炭的高温强度,有效地降低配合煤灰分,使得冶金焦炭的灰分降低,且效果比较明显。

(3) 在实际生产中,改善焦炭质量的措施还有很多,应综合考虑其效果和经济价值选择利用。

#### 参考文献

- 1 [法]洛杰·路瓦松,等著.焦炭.王福成,等译.北京:冶金工业出版社,1983
- 2 泽林斯基 H,等著.炼焦化学.赵树昌,等译.中国金属学会冶金化学会,1993
- 3 周师庸,赵俊国,著.炼焦煤性质与高炉焦炭质量.北京:冶金工业出版社,2005

# 高炉内焦炭热态性能研究方法<sup>\*</sup>

李艳霞 吴 铿 于博洵 张海滨 吴玮璐  
张建民 费三林 周 翔

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:** 随着高炉喷煤量的不断增大,对焦炭质量提出了更高的要求,而焦炭的热态性能更能反映焦炭质量。为了能更好地研究焦炭的反应性和反应后强度指标,通过对目前广泛采用的多种热性质的研究方法进行了对比分析,得出了测定焦炭反应性和反应后强度一种行之有效的方法。

**关键词:** 焦炭质量 热态性能 反应性 反应强度

## The Method of Research on Thermal Properties of Coke in Blast Furnace

Li Yanxia Wu Keng Yu Boxun Zhang Haibin Wu Weilu  
Zhang Jianmin Fei Sanlin Zhou Xiang

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Along with the development of coal injection, higher requirement of coke quality is needed than before. Moreover, coke quality will be better reflection by its thermal properties. In order to find a proper way to study CRI and CSR, this paper has explored an effective approach to determine CRI and CSR of coke by comparative analysis on the several methods in thermal properties.

**Keywords:** coke quality thermal properties CRI CSR

## 1 引言

高炉冶炼是炼钢、炼铁过程中的关键步骤,炼出高质量的生铁、降低焦比、保持高炉操作的稳定性是人们所期望的。随着炼铁技术的发展,高炉大型化和富氧喷煤技术因其巨大的经济效益和社会效益而得以推广使用。降低高炉焦比,是提高企业经济效益的重要措施,在稳定高炉操作顺行的前提下,降低焦比的首选措施就是风口喷煤。近一二十年来,在全世界范围内对高炉都开展了风口喷煤的研究和实践操作,先进高炉的喷煤量已经达到 170~250 kg/t,焦比已降到 300~500 kg/t<sup>[1]</sup>。

众所周知,焦炭在高炉中的作用是提供热量、作为还原剂和渗碳剂以及高炉料柱的骨架。但是在实现富氧喷吹新技术以后,焦炭在高炉中的有些功能被喷吹的煤粉所取代,而且由于焦比降低,焦炭在高炉内的停留时间延长,焦炭作为料柱骨架支撑作用的负荷将进一步增强。提高焦炭的质量势在必行。

长期以来,人们对于焦炭的质量指标的研究较多

地集中在恒温条件下焦炭反应性和反应后强度上<sup>[2~4]</sup>,而对于在高温条件下对焦炭质量指标研究较少。在高炉实际生产中,与冷态强度相比,热态性能更能反映焦炭质量。因此,为了更好的满足高炉需求,应将焦炭热态性能指标作为一个重要的研究课题。

## 2 焦炭的热态性能

### 2.1 焦炭在高炉内的劣化因素

诸多高炉解剖的调查结果表明,焦炭在进入 1000℃ 左右的气化区域后开始劣化,造成焦炭劣化的主要原因可分为化学性劣化和物理性劣化两大类。化学性劣化主要是由直接还原区内碳的气化反应以及碱金属的侵蚀作用引起的;物理性劣化则是由风口回旋区的机械磨损以及高温热力的作用造成的。化学性劣化后焦炭在下降过程中又受到物理作用从而进一步破损,特别是随着喷煤量的提高,焦炭在风口回旋区的停留时间延长,加剧了焦炭的劣化。由于化学侵蚀是焦炭劣化的根本原因,所以当前的炼铁、炼焦工作者都把焦炭的反应性和反应后强度作为焦炭的高温性能指标,以它们

来反映焦炭抵抗高炉下部劣化作用的能力<sup>[5]</sup>。

## 2.2 焦炭反应性和反应后强度

焦炭热态性能主要指焦炭反应性(CRI)和反应后的强度(CSR)。高炉焦炭反应性是指焦炭与二氧化碳、氧和水蒸气等进行化学反应的能力。由于焦炭与氧和水蒸气的反应有与二氧化碳的反应类似的规律,因此大多数国家都用焦炭与二氧化碳间的反应特性评定焦炭反应性。焦炭反应后强度是指反应后的焦炭在机械力和热应力作用下抵抗碎裂和磨损的能力<sup>[6]</sup>。焦炭反应性过大,焦炭强度就会降到很低,在炉内产生大量粉末。料柱透气性变坏,炉况必然不顺,炉缸易于堆积,风口大量烧坏。为了使高炉能正常运转,合理降低焦比,控制焦炭的反应性指标及反应后强度就显得特别重要。通常反应性高的焦炭,气化量大,碳失重多,因此反应强度下降幅度也大。国内外有关企业的焦炭反应性指标及反应后强度如表1所示<sup>[7]</sup>。

表1 国内外有关企业的焦炭反应性指标(CRI)及反应后强度指标(CSR)

企业名称	CRI/%	CSR/%
法国 Solmer	实际 27.7	实际 58.5
英国 Redcar	要求 <30(实际 26.7)	要求 >53(实际 60.7)
澳大利亚 BHP	实际 25	实际 69
日本	要求 <26~30	要求 50~60
意大利 Taranto	要求 <30	要求 >58
中国宝钢	<26	>66
中国上钢一厂	29	60
中国梅山	23~29	58~65
中国上焦	23~29	58~65

焦炭的反应性及反应后强度指标是反映焦炭在高炉中行为的一个重要指标,炼铁工作者经过研究指出<sup>[8]</sup>,

焦炭的反应性 CRI 与反应后强度 CSR 之间具有很好的线性相关性。因此,降低焦炭的反应性是提高其反应后强度的有效措施。由图1可以看出,随着焦炭反应性的升高,焦炭的反应后强度降低。其原因在于<sup>[4]</sup>,气化反应不仅在焦炭表面发生,而且深入到内部,并扩展了内裂纹,造成焦炭的破碎。焦炭热强度的反应性指标与反应后强度指标之间存在良好的相关性,对指导热强度试验、发现试验失误起到一定的作用。

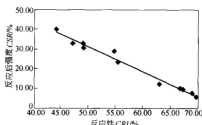


图1 焦炭反应后强度和反应性的关系

## 3 焦炭热性质的主要研究方法

### 3.1 块焦测定法<sup>[9]</sup>

块焦测定法一般采用一定大小及形状的块焦,在1000~1300℃下测定其与CO<sub>2</sub>的反应性,用块焦反应性指数(C<sub>r</sub>)和反应后强度(S<sub>r</sub>)来评价焦炭反应性。国家标准规定的块焦反应性测定方法见GB/T 4000—1996,目前已广泛应用于各个厂矿。安徽工业大学崔平、姚伯元等人开发的“焦炭高温连续热失重测定仪”为模拟高炉条件下研究焦炭的反应性创造了条件,该设备主要是考察不同温度或不同气氛下焦炭在各个温度点的失重速率。姚昭章教授把各国(或企业)曾用过的块焦反应性实验方法进行了归纳,如表2所示。

表2 块焦反应性的主要实验方法

国家(或企业)	新日铁(小型)	中国(GB4000)	新日铁(大型)	法国伯立恒钢铁公司	美国伯立恒钢铁公司	英国煤炭研究中心	德国矿山研究所
试样粒/mm	20±1	20±1	25~75	20~30	51~76	20~100	块焦
试样量	200 g	200 g	12 kg	400 g		25 kg	70 kg
反应装置/mm	φ75×H110(整型)	φ80×H500(整型)	φ300×H500(整型)		圆桶状	卧式	910×380×680(箱式)
反应气组成	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
反应气流量	5 L/min	5 L/min	7.5 m <sup>3</sup> /h				
反应后强度测定装置	φ130×H700 转鼓 20 r/min×30 min	同左(I型转鼓)	JIS 转鼓, 150 r	罗加转鼓	ASTM 转鼓	IRSID 转鼓	米库姆转鼓
反应温度和时间	1100℃, 2 h	1100℃, 2 h	1000℃, 2 h	650~1200℃	1000℃, 2 h	1000℃, 1100℃, 1200℃, 1300℃	1050±10℃
指标	反应性 C <sub>r</sub> =(g <sub>0</sub> -g <sub>1</sub> )/g <sub>0</sub> ×100% 反应后强度 S <sub>r</sub> =g <sub>2</sub> /g <sub>1</sub> ×100%	C <sub>r</sub> =CO/(CO <sub>2</sub> +CO)×100% S <sub>r</sub> 用 D <sub>15</sub> <sup>3</sup>		S <sub>r</sub> 用 <3 mm%			

### 3.2 粒焦测定法<sup>[9]</sup>

块焦反应性因试样量多、块度大而被认为所测结果可信度高,但多年来的实践表明该方法存在着仪器设备投资大、易损部件及反应介质消耗大、操作成本高及实验周期长等缺点,难以满足实验研究的需要。因此在实验室内常用焦炭的粒焦反应性来研究焦炭的热性质。

华东冶金学院杨俊和、崔平等人对单种煤焦炭和工业配煤焦炭的粒焦反应性、反应后强度与块焦反应性、反应后强度的关系进行了研究。结果表明它们之间有良好的相关关系,其相关系数为 0.65。同时还研究了单种煤焦炭粒焦反应性与煤质、焦炭光学组织、焦炭气孔结构参数等指标间的关系,说明粒焦反应性对煤种区分能力较好。各国粒焦反应性的测定方法如表 3 所示。

表 3 粒焦反应性的主要测定方法

国 家 (或企业)	国际标准 ISO/T C27,GT 8175F	中 国 GB 220-77	前苏联 ГОСТ 10089-89	美国(伯利恒 钢铁公司)	法国(格连一 巴乔克法)	日本 JIS K 2151-6
焦样量/g	7~10	反应管内装样高度 100 mm, 约 48 cm <sup>3</sup>	7~10	50	0.8	8~11
焦样粒度/mm	1~3	3~6	1~3	0.4~1	0.5~1	0.83~1.98
反应温度/℃	1000	850, 900, 950, 1000, 1050, 1100	1000	996	1000	950
反应时间/min	15, 30, 60	升温速度 20~25℃/min	15	120		
CO <sub>2</sub> 流量 (L·min <sup>-1</sup> )	0.12	0.5	0.12~0.16		0.3	50 mL/min
反应性 表示方法	用反应前后气体浓度 计算反应速度常数	CO <sub>2</sub> 转化 CO 的 转化率	同国际标准	失重率	失重速度	反应后 CO 的流量

### 3.3 其他测定方法

在特定的条件下测定焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应后失去的质量百分数来表示焦炭的反应性 CRI, 再用反应性试验中得到的样品在专门的转鼓中进行试验, 就可以测得反应后焦炭强度。人们力图使试验尽量模拟高炉中焦炭的受力与受热情况来评价焦炭的性能, 可借这些评定方法对焦炭在高炉中特性的判定能力, 毕竟是有限的, 需要将常温下的焦炭强度与受热后的强度及反应性综合起来考虑, 避免对焦炭特性给出错误的评价。

为了快捷、正确地评定煤在焦化工程中应用范围, 希望通过煤分类系统能够预测焦炭的强度和反应性, 即煤分类的主要性质及指标能与焦炭特性有很好的相关性<sup>[10]</sup>。按照烟煤分类的要求, 测定其挥发分 V 和黏结指数 G。通过 V 和 G 的测定结果来估计焦炭强度, 即在挥发分—黏结指数—焦炭强度的三元坐标系统中, 知道前两个值, 就可以推断第三个值——焦炭强度值。

### 4 粒焦反应特性的测定

本试验采用粒焦测定法测定了首钢入炉焦和 4 高炉风口焦的反应性和反应强度。

实验设备型号为 RJK-2.13 管式高温电炉, 其各项参数为: 功率 2 kW, 单相, 额定电压 220 V, 最高工作温度 1350℃, 炉膛尺寸(直径×深)18 mm×180 mm。

首先将焦样分大块焦和小块焦分别进行试验。小块焦是将焦样用 4 mm 和 6 mm 的筛网直接筛分得到粒

级 4~6 mm 焦样; 大块焦是将 10~15 mm 大块焦用铁锤砸制成粒级 4~6 mm 的焦样, 每个试样均做平行样。

实验步骤为: 称出 15 g 左右的试样, 装入管式高温电炉中, 使热电偶置于试样中心部位。将瓷管置于电炉炉膛中, 瓷管中的焦样在炉内恒温区通电加热过程中始终通 N<sub>2</sub> 保护焦样免受氧化, 流量控制在 100 mL/min, 到达反应温度 1100℃ 时关闭 N<sub>2</sub>, 改通 CO<sub>2</sub>, 流量控制在 800 mL/min, 在恒温 1100℃ 下反应 70 min。反应结束后关闭电炉和 CO<sub>2</sub>, 改通 N<sub>2</sub>, 流量仍控制在 100 mL/min, 保护试样冷却至低于 100℃, 停止通 N<sub>2</sub>。冷却后试样称重, 测反应性和反应后强度。用反应后所剩的质量百分比来衡量焦炭的反应性, 反应后 >3 mm 粒度的质量百分比测定其反应后强度。具体公式如下:

$$\text{焦炭反应性 CRI} = \frac{\text{反应前质量} - \text{反应后质量}}{\text{反应前质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{焦炭反应后强度 CSR} = \frac{\text{反应后粒度} > 3 \text{ mm 焦炭质量}}{\text{反应前质量}} \times 100\% \quad (2)$$

通过本试验采用的方法测得首钢入炉焦和风口焦的反应性和反应后强度其结果如表 4 所示。

表 4 入炉焦的热强度数据

样 名	反应性 CRI/%	反应后强度 CSR/%
7 月 9 日入炉焦	25.38	64.29
7 月 10 日入炉焦	22.68	68.58
4 高炉风口焦 9 号细	69.70	5.73
4 高炉风口焦 9 号大	49.48	32.78

入炉焦反应性较风口焦反应性低,说明焦炭在高炉碱性条件下,其反应性明显增高,而反应后强度则迅速下降。因为高炉内焦炭劣化主要是由碳溶反应引起的,它不是沿焦炭外表面使焦炭逐层消蚀,而是使焦炭气孔减薄、气孔率增大,从而反应性增大,使焦炭在下降的过程中进一步受到碰撞、挤压、磨损等机械力作用而细粒化和粉化,从而强度迅速降低<sup>[11,12]</sup>。高炉软熔带和风口回旋区是发生碳溶反应的直接还原区,同时又是碱金属富集区,所以风口焦中高炉循环碱含量比较高,碱金属对碳溶反应起催化作用,其中钾的催化作用最显著。碱金属能渗入焦炭的碳结构,形成嵌入式化合物如  $KC_8$  等,使碳原子之间的键松弛而距离增大,碳结构变形而裂开,加速碳溶反应。所以风口焦的反应性非常高,反应后强度低<sup>[13]</sup>。

细块焦热反应性较大块焦的热反应性高,其反应后强度恰好相反。细块焦是直接筛分得到的 4~6 mm 粒度,而大块焦是将 10~15 mm 的焦样碾制成 4~6 mm 的粒度。虽然细块焦与大块焦的粒径相同,但是其热态性能是不同的。入炉焦在到达风口区以后,其粉化程度不同。细块焦的粉化程度较大块焦的粉化程度大,说明入炉焦进入高炉以后,经历了碳溶反应、高温热作用、碱侵蚀以及气流冲刷等作用,遭到了严重的破坏,粒度减少很大。粒度减少程度越大其高温反应性能越差。所以细块焦反应性较大块焦的反应性高,而反应后强度低。

## 5 结论

(1) 入炉焦反应性较风口焦反应性低,反应后强度高。说明焦炭在高炉碱性条件下,其反应性明显增高,而反应后强度则迅速下降。

(2) 细块焦热反应性较大块焦的热反应性高,其反应后强度恰好相反。粒度减少程度越大其高温反应性能越差。所以细块焦反应性较大块焦的反应性高,

粉化程度高,反应后强度低。

(3) 处于中心部分的回旋区焦炭,由于焦炭在此处燃烧,承受高温热应力和高温鼓风的冲击作用后,又受到碳溶反应的化学侵蚀,所以其劣化较严重,高温强度下降更明显。

(4) 风口焦的反应性及反应后强度之间具有很好的线性相关性。

## 参考文献

- 1 黄雄立. 试论高炉降焦喷煤和提高焦炭质量. 甘肃冶金, 2000, (1): 30~31
- 2 Valia H S. Prediction of coke strength after reaction with  $CO_2$  from coal analyses at Inland Steel Company. I&SM, 1989, (5): 77~87
- 3 Toshimitsu R, Lashiguro M. Development of control method of coke strength after  $CO_2$  reaction. In: Ironmaking Conference Proceedings, 1994: 71~78
- 4 周仰南, 吴信慈. 大型高炉用焦炭质量的选择. 钢铁, 1995, 8(30): 1~4
- 5 李运勇, 唐小平. 焦炭强度影响因素研究. 煤炭科学技术, 2001, 29(4): 23
- 6 汪海涛, 胡红玲, 付利俊, 等. 焦炭反应性(CRI)及反应后强度(CSR)和焦炭抗碱性试验研究. 内蒙古科技与经济, 2004, (24): 44
- 7 颜万辰. 焦炭的反应性指标和反应后强度及其影响因素. 上海煤气, 2000, (5): 28~29
- 8 胡军, 孔凡朋, 赵晓明, 等. 高炉喷吹高反应性煤对焦炭高温性能的影响. 煤炭学报, 2003, 28(4): 420
- 9 朱玉廷, 谢平. 焦炭热性质的研究进展. 燃料与化工, 2004, 35(2): 4~5
- 10 滕鹏. 中国煤炭性质、分类和利用. 北京: 化学工业出版社, 2001: 225~306
- 11 曹汉生. 焦炭在高炉中热态性能评价指标初探. 江苏冶金, 2001, (1): 18
- 12 张永强, 刘炳, 付利俊. 包钢焦化厂入炉焦与风口焦的研究. 煤炭技术, 2006, (5): 3~4
- 13 中国煤田地质总局. 中国煤炭学图鉴. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996

# 高炉风口取样研究的状况\*

李新华 吴 铿 郑 涛 张海滨 于博洵 张建民  
周 翔 吴玮璐 费三林

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:** 焦炭质量一直是冶金工作者研究的一个重要课题。通过风口取样技术,对高炉风口焦性能进行研究,可以有效地了解焦炭的劣化和高炉下部状况,对提高焦炭质量和高炉操作提供有效的指导。

**关键词:** 高炉 风口取样 风口焦 焦炭劣化

## The Status of Research on Tuyere Sample at BF

Li Xinhua Wu Keng Zheng Tao Zhang Haibin Yu Boxun Zhang Jianmin  
Zhou Xiang Wu Weilu Fei Sanlin

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of  
Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The coke's quality has been an important research topic of metallurgists. Coke's degradation and lower status of blast furnace can be detected efficiently by investigation of property of tuyere coke sampled from BF tuyere. There fore it can supply with valuable guidance for improving coke's quality and blast furnace operation.

**Keywords:** blast furnace tuyere probing tuyere coke coke degradation

## 1 引言

高产、低耗、稳定和长寿是炼铁生产不断追求的目标,喷煤量和焦炭质量在其中起着至关重要的作用。实践证明,提高焦炭质量、保证煤粉在风口前较高的燃烧率是实现这些目标的必要条件。要检查焦炭质量和煤粉燃烧状况,除在实验室测试外,进行现场检测分析和试验研究是必要的,也是最可靠的方法<sup>[1]</sup>。国内外在风口取样研究方面做了许多研究工作<sup>[2~5]</sup>。

风口取样是在高炉休风后,取样管从风口推入,到位后,抽出芯棒。随后迅速将取样管拉到炉外,整个取样过程以水冷却管身。风口焦人工分离焦炭和铁渣后,进行筛分试验。入炉焦的质量取高炉休风前2~15天同一配煤比的平均值。

## 2 风口取样技术在国内外的应用

高炉风口前的区域沿风口前分别为回旋区、回旋焦炭区、鸟巢层和死料柱。风口焦是在高炉休风后,固定一个风口取样。为了能力求取到代表高炉风口位置断面的焦样,特制一支内径和长度一定的取样管,沿径

向均分为若干段。图1为宝钢高炉工作者在2002年对原有的GQJ-1型风口取样机和配套设备进行重新设计所开发出来的GQJ-2型风口取样机<sup>[2]</sup>。

该取样机具有如下特点:

(1) 液压系统性能优异,结构轻巧;

(2) 整机结构合理,布置紧凑,体积小,重量轻,吊装、搬运容易;

(3) 取样管高度位置可调,可在风口中心线标高水平上下调节,利于保证取样管插入高炉纵向位置,同时使设备具有通用性;

(4) 液压控制阀组性能可靠,调控操作灵活。

宝钢利用该取样装置对高炉内焦炭的劣化、炉缸状况和风口径向温度分布进行了大量的研究,取得了许多喜人的成绩。该新型取样装置先后被武钢、攀钢和首钢等引进,应用效果都不错。

日本对风口取样进行了较为全面的研究,近些年韩国也进行了一些相关的研究。神户制钢为研究多用低变质程度非焦煤生产高质量焦炭的配煤技术,用风口取样方法研究焦炭的劣化状况和劣化机理<sup>[6]</sup>。图2为神户制钢所开发的风口取样机。

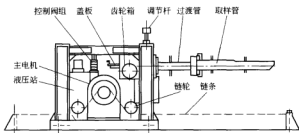


图1 宝钢 GQJ-2 型风口取样机

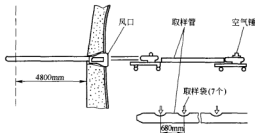


图2 神户制钢高炉风口取样机

取样是在休风后,用空气锤将取样管打入风口内,可插入到炉缸中心线位置(4.8 m)。取样管有7个槽,间距为680 mm。取出的试样用3 mm筛子过筛,分出块焦、铁、渣和粉末等。用X射线衍射方法根据晶格尺寸确定焦炭的最高温度即回旋区、过渡区和死料柱区的焦炭温度。

西欧国家很重视对高炉风口前的研究,风口取样方法应用得较为普遍。德国蒂森公司施韦尔根高炉采用风口取样法,研究不同喷煤比情况下不同的焦炭在炉内的破坏程度以及径向渣铁和碱金属对焦炭劣化的影响<sup>[2]</sup>。

### 3 人炉焦与风口焦的对比研究

#### 3.1 关于焦炭劣化的研究

从焦炭作为炼铁必要的炉料装入高炉一直到完成冶炼的过程是一个逐步劣化的过程。焦炭从入炉到炉缸是不断侵蚀,最后燃烧的过程,在这一过程中焦炭发生了重要变化,风口焦的特征可直接反映出焦炭在高炉内的变化情况。

由高炉风口鼓入的高压热风 and 从炉喉降到炉缸的高温焦炭,在风口前燃烧产生热量和煤气,成为高炉冶炼的热源与还原剂。焦炭燃烧的风口循环区大小、焦炭劣化状况以及粉焦的堆积行为,对炉料下降和料柱的透气、透液性有重大影响。所以必须了解风口区焦炭的性状及其与高炉操作的关系和高炉冶炼所必要的焦炭质量;调查高炉风口区焦炭的粒度、强度和粉焦的

移动状况,掌握风口焦炭性状对高炉操作的影响。

宝钢通过对人炉焦和风口焦对比研究表明<sup>[7]</sup>,从距离风口前一定距离开始,入炉焦与风口焦的平均粒度差都较大。风口焦和入炉焦的平均粒度差值较大,说明风口前在回旋区焦炭粒度劣化严重,原因在于焦炭在软熔带受到大范围碱的侵蚀和溶损反应而使焦炭抗劣化能力减弱,强度变差。在风口回旋区因高速气流引起的焦炭剧烈回旋使碳溶反应形成的脆化层碎裂剥落,可以推断风口前回旋区是磨损焦炭产生粉焦的主要场所。在风口的同一断面上,粒度差别也较大,靠近炉中心部位的粒度小,炉壁处粒度大。宝钢高炉中心气流发达,高炉中心部分焦炭的碱侵蚀程度相对较高,碳溶反应程度较深,导致其粒度劣化严重。张永强等<sup>[8]</sup>对包钢高炉人炉焦和风口焦的研究也表明了焦炭的降解主要是在高炉的软熔带和回旋区,在高炉循环碱的作用下,焦炭的粒度迅速下降。

#### 3.2 不同喷煤比下风口焦的状况研究

通过对风口焦和入炉焦的对比研究,可以看出风口焦的平均粒度较入炉焦平均粒度减少明显,随着喷煤量的增加,焦炭在高炉中的劣化加剧,风口焦与入炉焦平均粒径的差值增加,并且靠近炉中心部位的小粒级的焦炭比例明显增加,焦炭粉化严重,这将会对料柱透气性产生影响。故喷煤量提高时,应相应提高入炉焦炭的平均粒度及冷热性质,并关注焦炭在高炉中的劣化程度,以保证焦炭在到达风口水平时仍具有一定



块度。图3为在对宝钢高炉不同煤比时风口焦的粒度降解进行研究后得出的<sup>[7]</sup>。

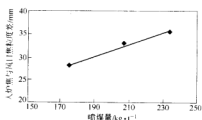


图3 喷煤比与高炉焦炭劣化的关系

由图3可以看出,宝钢高炉喷煤比与焦炭劣化成很好的线性关系。随着喷煤比的增大,入炉焦与风口焦粒度差增大。这表明喷煤比增大,焦炭粒度降解增大。

### 3.3 入炉焦和风口焦热反应性强度对比研究

焦炭的反应性(CRI)和反应后强度(CRS)是评价焦炭冶金性能的重要指标<sup>[9]</sup>。CRI是指焦炭的化学稳定性,CSR是指焦炭在炉内的高温强度。CRI越低,CSR越高,焦炭的热态性能就越好,在炉内支撑料柱的作用就越强。

入炉焦的CRI较风口焦的CRI低,而入炉焦的CSR却较风口焦的CSR高。入炉焦反应性较风口焦的反应性低,由此说明,焦炭在高炉碱性条件下,焦炭反应性明显增高,焦炭的强度迅速降低。因为高炉内焦炭降解主要是碳素溶损反应所引起,它不是沿焦炭外表使焦炭逐层消蚀,而是使焦炭气孔壁减薄,气孔率增大,从而反应性增大。同时,使焦炭在下降运动中受到挤压、摩擦而细化和粉化,使强度迅速降低。高炉软熔带和回旋区是发生碳溶反应的直接还原区,同时又是碱金属富集区,所以风口焦中高炉循环碱含量比较高,碱金属对碳溶反应能起催化作用,其中钾的催化作用最显著。碱金属能渗入焦炭的碳结构形成嵌入式化合物如 $KC_8$ 等,使碳原子之间的键松散而距离增大,使碳结构变形而裂开,加速碳溶反应。所以风口焦的反应性非常高,反应后强度低。

### 3.4 风口水平径向温度分布的研究

高炉风口平面径向焦炭温度分布,直接反映着高炉风口前理论燃烧温度的高低,以及炉料和煤气流的分布状况。实践证明,风口平面径向焦炭温度高,则高炉料柱透气性好,气流分布均匀,炉况稳定顺利。因此,国外往往把高炉风口平面径向的焦炭温度作为考察高炉炉况是否正常,焦炭质量能否满足冶炼要求的一项重要依据。

高炉冶炼所使用的焦炭中的碳主要由两部分碳组

成。一部分是非晶态碳,又称无定形碳,另一部分是结晶碳,又称石墨化碳。X射线衍射法测定表明,无定形碳只产生衍射峰的背底,而结晶的石墨化碳则产生X射线衍射峰。当焦炭受二次加热时,焦炭中的碳原子排列趋向于有序化,即发生石墨化转变。随着加热温度的升高,焦炭的石墨化转变程度增加,石墨碳的晶粒也随之长大。热处理温度越高,焦炭越接近石墨的结构状态。焦炭的上述结构变化在X射线衍射谱上则反映出碳(002)晶面衍射峰的峰形发生变化。加热温度较低时,衍射峰背底较高,峰宽较大。加热温度较高时,衍射峰背底降低,峰宽变小。

通过对事先经不同温度处理的人炉焦炭中碳(002)晶面X射线衍射峰半高宽B的测定,建立起B-T标定曲线。并在相同测量条件下测得高炉内确定部位的焦炭中碳(002)晶面X射线衍射峰半高宽B,对照已经得到的B-T标定曲线,就可推定出高炉内焦炭所处位置的温度值。

X射线衍射技术推定高炉内焦炭的温度,是一种成熟可行的间接测试方法。20世纪80年代初,国内冶金工作者曾用此方法测定了小高炉内的焦炭温度<sup>[10]</sup>。国外文献也有这方面的报道。图4为宝钢冶金工作者利用这一X射线衍射技术测定宝钢1号高炉风口平面径向焦炭温度分布情况<sup>[11]</sup>。

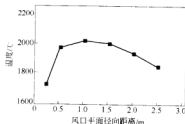


图4 宝钢1号高炉风口平面温度分布

由图4可以看出,高炉风口平面径向各取样点的温度是不同的,靠近风口处的温度约为1720℃,沿径向向炉中心延伸,焦炭温度明显升高。在距风口约1m的地方,炉温有所下降,但下降的幅度不大,约为200℃。

## 4 结论

高炉风口取样是研究高炉下部和炉缸现象的有效手段。通过风口取样分析可以定量地了解焦炭劣化程度和煤粉燃烧效果,对焦炭质量和煤粉燃烧情况进行直接评价。并且可以了解高炉下部及死料柱的活性,为炉缸侵蚀控制提供有益的指导。

## 参考文献

- 徐万仁,张龙来,张永忠,等.高煤比条件下高炉风口前现象[J]

- 取样研究. 宝钢技术, 2004, (2): 37~42
- 2 徐万仁, 姜伟忠, 吴德, 等. 高炉风口取样技术及其在宝钢的应用. 炼铁, 2004, 23(1): 13~17
- 3 Hur N S, Cho B R, Choi J S, et al. High coal injection into the blast furnace under high productivity. La Revue de Metallurgie—CIT, 1996, (3): 367~377
- 4 Iwanaga Y. Tuzere coke property and furnace core control. Iron-making and Steelmaking, 1991, (2): 102~106
- 5 Steeghs A G S, Schoone E E, Torspeus H L. High injection rates of coal into the blast furnace. MPT, 1994, (3): 58~65
- 6 Iwakiri H, Kamijyo T, Tanaka H, et al. Planning of high quality coke bases on a coke degradation mechanism in a blast furnace and production. In: Ironmaking Conference Proceedings, Chicago, 1989, 48: 119~131
- 7 曹进, 张群, 吴信慈. 宝钢焦炭在高炉内粒度降解. 宝钢技术, 2003, (1): 39~42
- 8 张永强, 刘钢, 付利俊. 包钢焦化厂入炉焦与风口焦的研究. 煤质技术, 2006, (5): 3~4
- 9 杨杰康. 昆钢炼铁焦炭的热态性能分析. 包头钢铁学院学报, 1999, 18 增刊(9): 291~293
- 10 张德品, 尹新堂. 用 X 射线衍射测定焦炭石墨化法推定高炉的温度分布. 钢铁, 1982, (11): 77~80
- 11 廖小川, 陈炳庆, 王智. X 射线衍射法测定高炉风口平面径向温度分布. 宝钢技术, 1994, 6: 48~52

# 粒煤喷吹在国内外的发展概况<sup>①</sup>

张吉刚 吴 铿 张海滨 于博洵 郑 涛  
费三林 吴玮璐 周 翔 张建民

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:** 主要介绍了粒煤喷吹在国内外的发展概况和优势,与粉煤喷吹工艺相比较,粒煤的喷吹工艺得以简化,并节省了建设投资,降低了生产成本,改善了工作环境。

**关键词:** 高炉 粒煤 喷煤

## General Development of GCI in China and Abroad

Zhang Jigan Wu Keng Zhang Haibin Yu Boxun Zheng Tao Fei Sanlin  
Wu Weilu Zhou Xiang Zhang Jianmin

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** This paper describes the general development and advantage of GCI in China and abroad. In Comparison to the process of PCI, the process of GCI is simple and there fore the investment can be saved and working environment can be improved.

**Keywords:** blast furnace granularity coal coal injection

### 1 引言

高炉喷煤技术是现代高炉炼铁广泛采用的新技术,同时它还是现代高炉炉况调节不可缺少的重要手段之一。目前,国内外绝大多数高炉采用的是喷吹粉煤工艺,这要求煤粉粒度在 0.074 mm 以下占 80% 以上<sup>[1]</sup>。随着炼铁原燃料不断改进,风温水平的提高,高炉操作制度的改进,对煤粉的粒度范围可以适当放宽,以达到节能降耗的目的。正是在这种情况下,粒煤喷吹逐渐受到国内外冶金工作者的重视。

粒煤和粉煤的最大区别是粒度粗细不同,就是说,粒煤的粒度较粗,而煤粉的粒度较细。粒煤的粒度组成为: >5.0 mm 的为 0; <2.0 mm 的占 95%; <0.063 mm 的占 17%~22%; 平均粒度为 0.6~0.7 mm。煤粉的粒度组则成是 80% <0.074 mm<sup>[2]</sup>。

### 2 国内外粒煤喷吹的发展概况

1980~1981 年英国钢铁公司斯肯索普厂所进行的技术评价表明,喷吹粒煤在经济上是具有吸引力的。斯肯索普厂于 1982 年为女王玛丽号高炉改造,粒煤喷吹装备由英国钢铁公司和麦考波公司共同开发。

1982 年 9~11 月间用一个喷枪装置在风口上进行喷吹试验,结果令人鼓舞。英国钢铁公司随即安装了一套设备,可在女王玛丽号高炉上使用 6 个喷吹器向 12 个风口喷吹。1983 年 1 月中间试验厂开始实验,截至 1983 年底喷吹了 38000 t 粒煤,校正置换比接近 1。由于喷吹粒煤经济可行,促使英国钢铁公司在 1983 年中期批准了女王安娜号和女王维多利亚号高炉实施喷煤系统的设计和筹资。

1984 年 11 月女王维多利亚号高炉的喷吹系统建成投产。喷吹量由 11 月份的 30 kg/t 增加到 12 月份的 50 kg/t, 1985 年 1 月增加到 76 kg/t。在 3 个月期间总喷煤达 10000 t 以上。1984 年 11 月至 1985 年 1 月期间没有校正的置换比是 0.71,经过精确校正的置换比为 0.94<sup>[3]</sup>。

高炉喷吹粒煤操作良好,操作技术不断改善,炉况稳定,可保持较好的透气性。由于生铁需要量增加,产量提高了 16%~18%。图 1 为斯肯索普厂喷煤系统图。

1986 年初法国洛林地区的钢铁企业对高炉喷煤发生了兴趣,其理由与世界上其他各钢铁企业的理由相同:焦炭生产能力不足;从价格上看,喷煤比喷油便

① 国家高技术研究发展(“863”)计划资助项目(2006AA06Z121)。

宜;在三年之内收回全部投资。

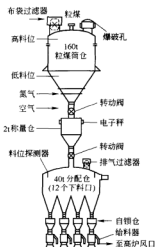


图1 斯肯索普厂粒煤喷吹系统

帕蒂拉尔厂的粒煤喷吹系统是新颖独特的。

在第一阶段实验中,设计一套包括6个螺旋的配料计量器,实施并安装在帕蒂拉尔厂的6号高炉附近。该设备采用临时供煤装置,该装置能够破碎和筛分小于3mm的煤粉。

在第二阶段实验中,实验了一个炉役,持续18个月,使操作者熟悉并掌握了喷煤中出现的新问题。高炉喷煤8000t后才正式确定了一种工业上可使用的喷煤装置结构。该喷煤方法被命名为帕蒂拉尔喷煤法。

在帕蒂拉尔厂6号高炉上安装的第一个系统,在9个星期内喷煤量达到按合同规定的100kg/t,使帕蒂拉尔厂3号高炉达到这一指标的期限缩短到3个星期。

使用洛林地区高挥发分长焰煤,其粒度小于2mm的占95%,平均粒度为0.5mm。干燥后煤粉的湿度为1%。

6号高炉连续运行了一年之后,没有发现由于煤的燃烧不完全而引起在炉缸或炉壁上形成的附着物。煤气净化水中也未带焦炭,因而应该确认煤在高炉中被完全燃烧。

实现了所规定的各项指标;投资低,并在2年内回收全部投资<sup>[5]</sup>。

美国宾夕法尼亚州伯利恒钢铁厂向能源部申请为两座正在生产的高炉建一套2800t/d的粒煤喷吹系统,于1990年11月被美国能源部批准,1993年10月完成设计,1995年1月建成,1995年11月开始调试运行此系统。到1998年11月完成不同煤种试验。

1995年,Bethlehem's 伯恩斯·哈伯钢铁厂两座高

炉喷煤量在开始时一直增加。9月份,C炉的喷煤量达90.4kg/t。1995年底,D炉的喷煤量在67.8kg/t左右。1997年到1998年间,保持每座高炉喷煤量,并不断减少每座高炉焦炭使用量。在这三年内,完成了高炉的工业实验。

根据粒煤喷吹的三年操作经验,认为应多采用粒煤喷吹,主要结论如下:

- (1) 粒煤与粉煤在炉内表现一样;
- (2) 制造粒煤能源消耗明显低于制造粉煤近60%;

- (3) 低挥发分煤比高挥发分煤更易于高炉操作。

实验结果表明,粒煤在高炉中使用并取得了很好的效果。另外,在高炉中用挥发分略低煤比用高挥发分煤有较多优势。

同种高挥发分煤制成煤粉需31.4kW·h/t,制成粒煤需19.6kW·h/t。由操作数据中可以看到,焦比为82.7kg/t时,用粉煤或粒煤对高炉均无影响。

实验中的另外一个结论是:低挥发分煤比低碳含量的高挥发分煤所取代的焦炭量多。这对伯恩斯·哈伯钢铁厂很重要。该厂在喷煤前购买焦炭来补充不足,直到采用低挥发分煤,使得焦比得到较大的降低。在两座高炉达到14000t/d的生产率时,成功喷吹低挥发分煤能够减少焦炭使用量,达到焦炭供应能达到自给自足。

1987年我国已故著名炼铁专家蔡博也曾提出喷吹粒煤的建议。

90年代鞍钢进行了粒煤喷吹的试验,试验是在13m<sup>3</sup>小高炉上进行的,目的是为了考察鞍钢烟煤用于粒煤喷吹的可能性,小高炉在普通条件下喷吹粒煤的可能性以及喷吹粒煤工艺技术特点。

该炉炉缸直径1.4m,4个φ80mm风口,配备风量16m<sup>3</sup>/min鼓风机一台;3座球式热风炉,总蓄热面积为2145m<sup>2</sup>,风温为860~90℃;冶炼Z18~Z22牌号铸造生铁,平均利用系数为1.75,焦比为920~950kg/t。

试验分为基准期、试验1期和试验2期三个阶段。在正式试验前对输送管道截面大小、混合器间隙大小、出自与管道连接弯度以及喷吹压力和给煤阀开度等一系列参数进行了长时间摸索,达到了稳定喷吹的要求。

试验1期灰石增加28kg/t情况下,综合冶炼强度提高了6.1%。因此,在1期增产8.6%,校正入炉焦比降至904kg/t,平均喷吹粒煤33kg/t,置换比0.73。生铁质量改善,生铁含硫下降。

试验2期平均喷煤量达56kg,炉温仍维持在较高水平,平均焦炭负荷比基准期增加3.2,风口观察喷枪出口的“黑根”现象变得明显了,但炉内燃烧尚无问题,也未发生结焦现象。由于在2期弓长岭球团矿碱度出现了大幅度波动且碱度调整不及时,有3次铁炉渣碱

度 $<0.9$ ,造成[S]出格,以至后来大量加灰石和减风,因而本期增产效果不如1期,只比基准期增加2.3%;校正焦比891 kg/t,置换比降至0.66%。

此后,为了考验喷粒煤装置能力和高炉在该条件下的接受能力,曾短时喷粒煤达到60 kg/t以上,设备供煤仍然顺畅。

本次试验装置只具备基本环节的单元设备,可满足小高炉喷煤的生产需要。从调试到正式试验一个多月期间,除因煤量控制不当和分配器至个别风口间输煤管路不够合理造成几次堵塞外,在各种煤量下都达到了安全、顺利和稳定的喷吹要求。

粒煤和粉煤在喷吹工艺和燃烧理论上有很大区别,我国关于粒煤的文献很少,国外也只有英国、法国少数高炉进行粒煤喷吹,目前国内真正投入工业化生产的仅莱钢一家。2006年1月28日在英国专家的指导下,进行了边试验边改造的过程,目前2座高炉煤比均已稳定在85~90 kg/t水平上,焦比由550 kg/t降至440 kg/t的水平上。下一步目标煤比达到130 kg/t的水平。粒煤喷吹与粉煤喷吹在操作理念有很大的差别,顶压控制、风口直径的选择及风口前火焰温度的控制都与粉煤有不同甚至相反的思路。主要有以下结果仅供讨论:

(1) 国内高炉粉煤喷吹风口前理论燃烧温度根据炉容不同略有差别,粒煤喷吹应严格控制风口前理论燃烧温度在2150℃左右,作为稳定高炉操作的重要手段。

(2) 粒煤需要较高的富氧率(6%~8%)和风速(1100℃以上),保证煤粉的充分燃烧,防止未燃煤粉对炉缸透液性和死料柱透气性的影响。

(3) 必须有相应的监控设备和仪器,及时定量掌握炉内料面形状,煤气流分布等情况,以便准确调整炉况,从而为喷煤创造良好条件。

(4) 粒煤和粉煤在喷吹工艺和燃烧理论上存在不同,引起高炉喷煤操作观念的变化。经过探索性试验研究,莱钢在2000 m<sup>3</sup>高炉上已实现稳定连续喷吹粒煤90 kg/t煤比一个多月,并达到了有效降低焦比的效果。

(5) 通过加大风口直径,降低风速,延长粒煤在风口前的停留时间,可以提高粒煤燃烧率,使用加湿鼓风控制理论燃烧温度,为达到下一步喷吹粒煤130 kg/t的水平,富氧率也应相应提高。

### 3 粒煤喷吹的几个主要问题

#### 3.1 喷煤粒度

经风动输送向高炉风口喷煤的粒度上限取决于所采用的最大直径的喷枪的实际通过能力,喷枪要插入直吹管内,且不得阻碍热风的顺利流动。通常喷枪内径为25 mm,枪径与煤粒度之比至少要达到5:1,才能避免煤堵塞,因此喷煤粒度必须100%小于5 mm。英国钢铁公司斯肯索普厂在喷吹粒煤早期进行过不同粒度的试验,高速摄影结果表明将2~5 mm粒级部分减到最低时,可获得更为紧凑的煤粉流股,这样能避免煤粉流股对风口内壁的接触磨损<sup>[3]</sup>。

粒度上限一经确定,粒煤的最终粒度分布取决于原煤的粒度分布、磨煤机的型号、煤种和煤的硬度或耐磨性。表1为莱钢和英钢联2005年喷吹的煤粉的粒度分布。

表1 2005年粒煤粒度(mm)分布表(%)

粒 度	>5	<5	<2.8	<2	<1	<0.3	<0.125	<0.074	损 耗	密度/(kg·m <sup>-3</sup> )
莱钢	0	100	99.2	98.9	88.9	66.9	49.4	26.7	0.5	850
	0	100	99.1	98.6	88.4	67.2	50.0	27.6	0.8	830
	0	100	99.2	98.9	88.2	65.8	47.2	26.3	0.6	836
英钢联	0	100	98.3	97.2	83.1	62.7	48	31.4	1.2	

#### 3.2 粒煤水分

通常高炉喷吹的原煤都含有两种水分:一种是表面水或自由水,这种水分可以用自然干燥法除掉,这种水分的高低完全取决于选煤工艺和运输储存过程中的天气状况,它可能高达12%。第二种是内在水,只有在110℃的干燥炉中才能去除,内在水可能高达6%。表面水和内在水之和称之为总水分。对于粒度小于0.074 mm(200目)占80%的粉煤来说,由于粒度细,煤的水分基本上以表面水的形式存在,为使煤粉输送和喷吹顺利进行,必须将粉煤的总水分降到1%以下。

然而对于粒煤来说主要是内在水,输送喷吹不存在问题,斯肯索普厂就成功地喷吹内在水0~6%的粒煤。

#### 4 粒煤喷吹的优点

高炉喷吹粒煤近年来之所以越来越受到国内外钢铁界的重视,是由于喷吹粒煤有重要的优点:

(1) 制煤工艺优势显著。由于粒煤粒度不需要很细,因此其制备设备和制备过程比制备煤粉要简单得多,相应的投资和操作费用也低得多。国外有人曾对此进行了比较分析,结果如表2所示。

从表2可以看出,粒煤制备工艺的投资费用要比

煤粉制备工艺低30%,由此可以看出高炉喷吹粒煤较之喷吹煤粉,由于其制煤工艺的巨大优势可进一步降

低炼铁费用而更富有竞争性。

表2 磨煤机性能比较

机 型	投资费用 / %	粒煤 95% < 2 mm			粉煤 80% < 0.074 mm(200目)		
		最大/(t·(h·台) <sup>-1</sup> )	电耗/(kW·h·t <sup>-1</sup> )	维修费用/(£·t <sup>-1</sup> )	最大/(t·(h·台) <sup>-1</sup> )	电耗/(kW·h·t <sup>-1</sup> )	维修费用/(£·t <sup>-1</sup> )
锤 式	70	130	14	0.1	不详	不详	不详
钉 式	60	25	9.5	0.1	8	26	0.3
立式辊磨	100	35	16	0.095	17	28	0.2
立式球磨	140	150	18	0.02	75	40	0.04

(2) 粒煤喷吹安全可靠。应用长管式煤粉爆炸测定装置测定了不同粒度的煤,发现随着煤粉粒度变粗,爆炸性减弱,因而控制煤粉粒度,有利于安全喷吹,同时也为扩大煤种,使用高挥发分烟煤创造了良好条件。

(3) 喷吹煤种适应性广。粒煤喷吹原则上对任何煤种都适应,这主要取决于煤的来源途径、价格、技术,以及铁水的质量要求等。英国钢铁公司斯肯索普厂在实际生产中所喷吹的煤种可从高挥发分、低灰分煤到较低挥发分、高灰分煤。

(4) 粒煤允许较高含水量,即利于控制风口前理论燃烧温度;可增加煤气中 H<sub>2</sub> 含量,利于发展间接还原和稳定炉况。

(5) 喷吹粒煤工艺对老厂喷煤设施改造具有十分重大的意义。而据国外报道,如利用原制煤粉设备改制粒煤,其产量可提高一倍,同时运行费用降低一半。显然,在改造老煤粉制备系统中,应优先考虑该为粒煤<sup>[7]</sup>。

## 5 结论

高炉粒煤喷吹技术已经受了时间的考验,实践证

明是可靠高效的新技术,氧煤炼铁工艺是今后相当长一段时间内我国高炉生产的主要方向,经过钢铁生产厂家、高校、科研单位许多高炉工作者的不懈努力,我国高炉喷煤已取得了长足的进步,然而投资和操作费用较低的粒煤喷吹还是比较落后,在研究国外先进技术的基础上开发出适合我国高炉使用的粒煤喷吹技术,可进一步提高产量、降低能耗,继而大幅度降低炼铁生产费用,提高钢铁生长的竞争力,增加经济效益。

## 参 考 文 献

- 1 薛立基,马乃洋. 粒煤在高炉内燃烧行为分析. 华东冶金学院学报, 1994, (11): 20
- 2 孔德彪. 高炉喷吹粒煤技术值得重视. 冶金参考, 1993, (38): 2
- 3 Maldonado R, 等. 英国钢铁公司斯肯索普厂高炉喷吹粒煤. 许冠忠, 译. 国外钢铁, 1987, (1): 6
- 4 Flannion D. 洛尔丰特公司的高炉粒煤喷吹. 国外钢铁, 1991, (4): 13
- 5 安云沛,何大华,等. 13 m<sup>3</sup> 高炉喷吹粒煤工业实验研究. 炼铁, 1994, (4): 10
- 6 方根雄. 高炉粒煤喷吹. 甘肃冶金, 1994, 57(3): 20
- 7 苗增积,等. 鞍钢 11 号高炉改造后的强化冶炼. 炼铁, 1991, (6): 17

# 高炉喷煤助燃剂的应用研究

黄 野 刘彦华 冯美兰 李士琦

(北京科技大学)

**摘 要:** 为了改善煤粉的燃烧性能,降低焦比,对高炉喷吹煤粉添加助燃剂进行了差热分析、着火点和爆炸性等实验室试验。数据显示,添加一定比例的助燃剂,煤粉的着火点降低。在实验室研究的基础上,对河北某钢厂有效容积为 400 m<sup>3</sup> 的 4 号高炉和有效容积为 420 m<sup>3</sup> 的 5 号高炉进行了工业试验。结果表明,添加一定比例的助燃剂可降低高炉炼铁焦比,提高利用系数。

**关键词:** 高炉炼铁 喷煤 助燃剂

## Research on Application of Combustion-Supporting Agent with Pulverized Coal Injection in Blast Furnace

Huang Ye Liu Yanhua Feng Meilan Li Shiqi

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Differential thermal analysis was carried out, on the property of combustion-supporting agent, together with kindling point and explosion property examination, and experimental data showed that the combustion-supporting tends to reduce the temperature of kindling point of coal. Industrial tests were carried out in No. 4(400 m<sup>3</sup>) and No. 5(420 m<sup>3</sup>) of a steel work in Hebei province. The results suggested that with the application of combustion-supporting agent, the coke ratio was reduced and utilization coefficient was increased.

**Keywords:** BF ironmaking pulverized coal injection combustion-supporting agent

### 1 引言

目前,国内外高炉炼铁普遍采用增加煤粉喷吹量,部分取代焦炭的技术,从而达到降低焦比的目的<sup>[1,2]</sup>。高煤比冶炼技术是世界性的热点,也是高难度的系列技术集成。提高喷煤比往往会遇到未燃煤粉增多、煤焦置换比降低、风口区理论燃烧温度下降、炉内透气性恶化等问题,为此,人们试图在喷吹煤粉中添加一定比例的催化助燃剂,以期达到提高煤粉燃烧效率、降低焦比的效果<sup>[3-6]</sup>。根据催化助燃的理论和前期预备研究的结果,本研究选取其中效果较好的两种复合助燃剂,分别称为 a 号助燃剂和 b 号助燃剂,先后进行了实验室试验和工业试验。

### 2 实验室试验

助燃剂对煤粉燃烧性能影响的实验室试验包括差热分析试验、着火点试验和爆炸性试验三项。

#### 2.1 差热分析试验

差热分析试验在北京科技大学冶金与生态工程学

院的实验室进行,所用差热分析仪的型号为 WCT-2C。

选用 1 号煤粉,分别添加煤粉质量 1% 的 a 号、b 号助燃剂,称取混合均匀的煤粉试样 20.00 mg,置于差热分析仪中。测试条件为:空气流速 50 mL/min,起始温度为 23℃,升温速率 20℃/min。

1 号煤粉添加催化助燃剂的差热分析试验得到 TG 曲线,如图 1 所示。图 1 表明,配加助燃剂的煤粉着火时间缩短;配加 b 号助燃剂的煤粉着火时间比配加 a 号助燃剂的煤粉的着火时间短。

#### 2.2 着火点试验

着火点试验使用北京科技大学冶金与生态工程学院实验室自制的专用仪器进行,其试验装置主要由燃烧室、数字摄像机、升温控制单元等组成,如图 2 所示。

试验过程是将煤粉与固体亚硝酸钠按一定比例均匀混合,取一定量的该试样置于铂片上,通电逐渐升温至煤粉爆燃,光电管和微机系统自动测定煤粉开始燃烧的温度,即着火点温度。

用 1 号煤粉和 2 号煤粉分别添加 1% 的 a 号助燃剂、b 号助燃剂进行试验,结果列于表 1。由表 1 可以

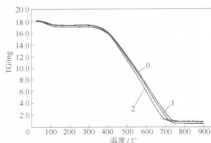


图1 助燃剂对1号煤粉的TG曲线的影响

- 0—未配加助燃剂的空白试样;  
1—配加a号助燃剂(1%)的煤粉;  
2—配加b号助燃剂(1%)的煤粉



图2 着火点测试装置

看出:

- (1) 配加助燃剂的煤粉着火点温度较低;  
(2) b号助燃剂比a号助燃剂的效果好;配加b号助燃剂的1号煤粉,着火点温度降低了13℃;配加b号助燃剂的2号煤粉,着火点温度降低了10℃。

表1 煤粉配加助燃剂前后的着火点

煤粉	助剂	比例/%	次数	范围/℃	平均值/℃
1号		0	8	304.6~334.0	323.4
	a号	1	5	310.6~331.4	317.3
	b号	1	4	306.2~314.5	310.4
2号		0	5	382.8~391.3	385.9
	a号	1	5	372.0~390.3	382.0
	b号	1	4	373.1~377.8	375.8

### 2.3 爆炸性试验

爆炸性试验装置为北京科技大学冶金与生态工程学院实验室自制,主要由试样管、恒温引燃源、数码相机、测控计算机及吸尘器等部分组成,如图3所示。

称取一定量的煤粉,喷到1050℃的火源上,由计算机系统自动测定并记录火焰在玻璃管中的返回长度。



图3 煤粉爆炸性测试装置

1号煤粉和2号煤粉分别添加1%的a号助燃剂和b号助燃剂进行爆炸性测试,结果列于表2,可以看出助燃剂对煤粉爆炸性影响不大。

表2 煤粉配加助燃剂前后的爆炸性测试数据

煤粉	助剂	配加比例/%	试验次数	范围/mm	平均值/mm
1号		0	3	5~8	6
	a号	1.0	4	3~13	7
	b号	1.0	3	3~11	6
2号	配加助燃剂前后均无爆炸性				

### 3 工业试验

工业试验在河北某厂进行,该厂现有高炉5座,容积为350 m<sup>3</sup>~420 m<sup>3</sup>。本次工业试验是在有效容积为400 m<sup>3</sup>的4号高炉和有效容积为420 m<sup>3</sup>的5号高炉上进行的,其上料系统均由PLC自动控制并实现了称量自动补偿,可以保证上料的准确及时;热风炉系统采用冷风均匀分布、大功率高效燃烧等技术,具备1100℃的风温水平。

高炉喷煤催化助燃剂的添加装置主要由叶轮给料机和漏斗组成,叶轮给料机控制助燃剂的添加速度,控制助燃剂加入量为煤粉量的0.5%。

工业试验从2006年12月1日至2006年12月12日,为期12天。以2006年11月份(30天)为基准期,对比结果列于表3。

表3 某钢厂4号、5号高炉试验期与基准期各项生产指标对比

高炉	日期	利用系数 /(t·(m <sup>3</sup> ·d)) <sup>-1</sup>	焦比 /kg·t <sup>-1</sup>	煤比 /kg·t <sup>-1</sup>	综合焦比 /kg·t <sup>-1</sup>
4号	试验期	3.884	420	149	536
	基准期	3.840	422	159	548
	对比	0.044	-2	-10	-12
5号	试验期	4.157	345	149	498
	基准期	4.066	333	154	493
	对比	0.091	12	-5	5



试验结果表明,使用配加一定比例的催化助燃剂的煤粉,4号高炉炼铁的利用系数提高了 $0.044 \text{ t}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,入炉焦比降低 $2 \text{ kg}/\text{t}$ ,煤比降低 $10 \text{ kg}/\text{t}$ ,综合焦比降低 $12 \text{ kg}/\text{t}$ ;5号高炉炼铁的利用系数提高了 $0.091 \text{ t}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,入炉焦比提高 $12 \text{ kg}/\text{t}$ ,煤比降低 $5 \text{ kg}/\text{t}$ ,综合焦比提高 $5 \text{ kg}/\text{t}$ 。

#### 4 结论

(1) 选用适当的助燃剂能有效地降低煤粉的着火点温度,缩短着火时间;助燃剂对煤粉的爆炸性影响不大;

(2) 添加煤粉质量1%的助燃剂,b号效果比a号效果明显;

(3) 综合来说,煤粉中配加一定比例的催化助燃

剂有助于高炉炼铁利用系数的提高,综合焦比的降低。

#### 参考文献

- 1 徐万仁,杜鹤桂. 高炉喷煤催化燃烧研究. 钢铁,1996,31(1):10~15
- 2 Suzuki T. Combustion characteristics of pulverized coal for blast furnace coal injection. In: Iron-making Conference Proceedings, 1990, 49:465~471
- 3 Peters K H. Limits of coal injection. Metallurgical Plant and Technology International, 1990, (6):32~43
- 4 丁立刚,李保卫,徐楚韶. 高炉喷吹煤粉的理论研究. 包头钢铁学院学报,1999,18(2):103~105
- 5 黄雄立. 试论高炉降焦喷煤和提高焦炭质量. 甘肃冶金,2000, (1):30
- 6 王伟,华学工,傅世敏. 国内外高炉喷煤现状及主要技术措施. 武汉科技大学学报,2000,23(1):11~14

# 宣钢铁前系统优化方案研究

郑艾军<sup>1</sup> 张建良<sup>1</sup> 田德林<sup>2</sup> 尹慧超<sup>1</sup>

(1 北京科技大学 2 宣化钢铁集团)

**摘要:** 2005 年以来,宣化钢铁集团有限责任公司铁前系统积极应对市场,坚持“技术、经济、资源”一体化战略模式,以降低生铁成本为目标,合理优化配置资源,各部门协同攻关,在原料采购、烧结、炼铁技术攻关等方面做了大量的技术研究和管理工作,取得了炉况顺行,指标提高,成本降低的效果,同时开辟了新的资源,提高了企业的核心竞争力。

**关键词:** 铁前 技术 经济 资源 研究

## Technical Study of Integrated Optimization in Xuansteel before Ironmaking

Zheng Aijun<sup>1</sup> Zhang Jianliang<sup>1</sup> Tian Delin<sup>2</sup> Yin Huichao<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xuanguang Group Co., Ltd.)

**Abstract:** Since 2005 before ironmaking system of the Xuanhua Iron and Steel Group Company Limited keeps pace with market, and adhere to the strategic model of technology, economy and resources as all in one, regard the pig steel cost as goal, and optimize resources reasonably, cooperate among departments. Much technical study and management work were done in raw materials purchasing, sintering, pelletizing and technology of steelmaking, all of these bring in good performance in steelmaking, index improvement and cost reduce. At the same time, this technology developing new resources and enhancing enterprise's competitive strength.

**Keywords:** before ironmaking technology economy resources study

### 1 引言

2005 年以来,受到国家宏观调控政策的出台和煤、水、电、运等限制性环节的影响,钢铁企业的效益空间越来越小,企业的生存和发展受到严重威胁,整个钢铁行业再次经历了前所未有的考验。因此,宣化钢铁集团公司审时度势,在抓好全公司生产的同时,对铁前系统提出了积极应对市场变化,以技术创新为先导,坚持“技术、经济、资源”一体化的低成本战略模式。充分考虑当地、周边、国内、国外资源,把原、燃料采购,焦

化、烧结、炼铁生产作为系统工程进行技术集成、技术创新、优化资源配置,将降低铁前成本,提高技术经济指标作为提高企业核心竞争力的重要措施。通过一年多的工作,铁前系统各项技术经济指标取得了新的进步,资源得到了充分的利用,生铁成本大幅度降低,为企业技术进步奠定了坚实的基础,为使用贫矿的冶炼技术进步闯出了一条新的路子,进一步增强了企业的核心竞争力<sup>[1-5]</sup>。

2005 年和 2006 年 1~11 月份宣钢铁前技术经济指标对比如表 1 所示。

表 1 2005 年和 2006 年 1~11 月份宣钢铁前技术经济指标

时 间	入炉品位/%	入炉焦比 /kg·t <sup>-1</sup>	煤 比 /kg·t <sup>-1</sup>	小 焦 /kg·t <sup>-1</sup>	风温/℃	生铁成本 /元·t <sup>-1</sup>	焦 炭		烧结矿转 数强度/%
							M <sub>40</sub> /%	M <sub>10</sub> /%	
2005 年	56.86	392	147	16	1090	1803.5	81.00	7.25	75.45
2006 年 1~11 月	55.22	387	147	23	1111	1634.62	83.93	6.03	77.66
比 较	-1.64	-5	0	+7	+21	-168.88	+2.93	-1.22	+2.21

由表1可见,2006年与2005年相比,在高炉入炉品位降低1.64%的前提下,通过改善焦炭和烧结矿强度、提高风温、加强高炉操作技术管理等措施,使高炉技术经济指标进一步改善,生铁成本大幅度降低,取得了巨大的经济效益。

## 2 制定铁前系统优化方案,加强铁前整体优化技术研究的力度

为保证宣钢铁前系统优化取得预期的效果,公司成立专题研究小组,在统一协调领导下开展工作。具体由公司技术中心牵头,各相关二级单位和处室参加组建了“铁料优化小组”、“物流优化小组”等攻关组,以优化资源配置、降低生铁成本为目标,针对宣钢铁前系统存在的问题开展联合攻关。

## 3 具体研究内容

### 3.1 合理优化铁矿资源

宣钢所在的“张宣”地区铁矿资源丰富,与外地相比,从采购成本、运输费用和战略地位看具有明显的优势。但本地矿多为半自熔性精粉,品位一般在63%~64.5%左右,而且含 $TiO_2$ 较高,一般在2.0%左右,高的甚至到3.0%以上,而且个别矿点含锌元素偏高,为此,公司铁料优化组加大了烧结、球团、高炉操作技术攻关,努力消化高钛、高锌、低品位的本地资源在高炉生产中的不利影响,从而加大大地矿的采购,适当减少产地较远和进口矿石,实现降低成本的目标。

#### 3.1.1 全面研究和检测了各种入烧、入炉原料和辅料的物理化学性质

对于烧结熔剂、燃料和各种杂料如瓦斯灰、铁磷、钢渣、红泥、红粉等的具体资源量和化学成分分析进行研究,确定辅料在生产中的配比范围;对公司所有曾经使用过的、正在使用的和可能使用的本地精粉、进口粉、块的冶金性能和成分范围,进行了全面调查,建立档案。

#### 3.1.2 建立评价原燃料物化、冶金性能的数学计算模型

在原料调查基础上,利用长期数据积累和计算修正的成果,建立了一套系统的评价和预测原、燃料性质的计算软件。依据此计算软件,任何一种甚至几种入烧、入炉原料的变化都可以提前预测烧结、高炉产、质量以及铁前各工序的成本效益变化,实现了快速、科学的评价体系。

#### 3.1.3 科学确定各种矿粉合理使用比例

(1) 制定生铁、炉渣适宜成分标准,合理控制入炉原料的化学成分。

总结生产经验,并根据炉渣冶金性能研究等研究成果,确定了阶段性高炉炉渣中的 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 控制范围,要求 $Al_2O_3 \leq 14.5\%$ , $MgO$ 控制在11%左右,生铁含钛控制在0.15%以下,铁水含磷 $\leq 0.15\%$ ,在此基础上逐步攻关。为平衡入炉含钛、磷及 $Al_2O_3$ 的问题,对进厂和入炉原料的化学成分进一步规范了标准。

(2) 开拓进口粉新资源,确定合理入烧进口粉比例。

2005年下半年以来,公司开拓了印度尼西亚、伊朗等国的新资源,有效拓展了采购渠道;同时针对高品位的外矿粉价格高涨的情况,确定了以采购中低品位、价格适中的进口矿粉为主的方针,有效降低了采购成本。

在保证烧结矿质量和产量前提下,降低进口粉比例是烧结技术攻关的目标,初步目标为25%。随着各项技术措施的落实,2005年下半年以来进口粉比例呈逐步降低趋势,由最初的45%,逐步降低到目前的25%~30%,进口粉与本地精粉差价150元/t计算,降低10%外粉可降低烧结矿成本15元/t,可降低生铁成本10元/t,按照宣钢生铁350万t计算,此措施的实施可取得3500万元的经济效益。

#### (3) 增加本地红矿粉使用量。

本地“宣龙式”红矿粉,学名“宣龙式鲕状铁矿石”,资源丰富,采出品位在40%左右,高的达到50%左右,价格相对便宜,但是品位较低,大量配加会降低烧结矿品位,但红矿粉可以被碎到烧结机使用合理粒度范围进行生产,在烧结中使用可以起到增加烧结层透气性,改善烧结性能的作用。而且红矿粉的含钛很低,使用后可以平衡烧结矿钛含量,减少对高炉生产的影响。技术中心牵头制定了红矿粉进厂质量标准(见表2)。逐步增加在烧结中的配比,红矿粉使用时严格控制含P $\leq 0.3\%$ ,减少对炼钢生产的影响。2006年以后红矿粉细磨后在球团矿中进行配加,一方面由于红矿粉粒度细具有粘性,改善造球性能,有利于降低膨润土配比,同时利用本地资源,降低了球团矿成本,2006年6月份以后至今配比稳定在5%。

表2 红矿粉的进厂标准

红矿粉成分	TFe	$SiO_2$	P	$TiO_2$
指标	$\geq 49.0\%$	$\leq 14.5\%$	$\leq 0.3\%$	$\leq 0.25\%$

(4) 采取技术措施全部回收炼钢红泥,实现固体废物回收再利用。

红泥是炼钢除尘系统产生的含铁尘泥,在烧结中使用可以起到净化环境、资源综合利用的作用。经计

算每吨红泥的炼铁效益为455.43元/t。按照每日200 t干料入烧计算,则相当于每日效益为: $200 \times 455.43 / 10000 = 9.1086$ 万元,全年效益为:3306.42万元,具有显著的经济效益。目前一烧、二烧的年使用量红泥的总使用量约6万~7万t。红泥全部在公司内部循环利用取得了良好的经济效益和环保效益。

### 3.2 烧结矿系统技术优化研究的应用与实施

宣钢有64 m<sup>2</sup>烧结机两台,86 m<sup>2</sup>烧结机一台,36 m<sup>2</sup>步进式烧结机六台。为了适应原料新的变化,烧结系统围绕合理配矿和提高产量进行了较大的改造,64 m<sup>2</sup>和86 m<sup>2</sup>烧结机烧结矿产量分别提高20%和35%左右。但在攻关前期烧结矿转鼓强度指标一直徘徊在75%左右,高炉槽下烧结返矿率在16%左右。为提高烧结矿强度,降低机烧损耗,组织提高烧结矿强度,降低含粉攻关。为提高烧结矿强度、降低含粉率,采取的主要技术措施如下。

#### 3.2.1 高碱度烧结

众所周知,铁酸钙的矿物相,有利于烧结矿强度提高,而枪晶石和玻璃相等矿物相,不利于强度提高,由于高碱度烧结矿的矿物相以铁酸钙为主,自熔性烧结矿的矿物相以橄榄石为主,因此高碱度烧结矿明显优于自熔性烧结矿。铁酸钙不仅强度高,而且较铁橄榄石还原性明显优良,因此,我公司2006年以来一直坚持将烧结矿碱度控制在2.3倍的水平。

#### 3.2.2 控制合适的烧结矿FeO和MgO含量

经试验和生产的多次研究和摸索,得出我公司目前原料条件下的烧结矿FeO含量控制8.5%~10.5%的适宜水平,MgO含量的控制水平由3.0%~3.2%下调为2.8%~3.0%。

#### 3.2.3 调整、控制好入烧原、燃料粒度

分析认为,入烧原燃料粒级粗会造成大部分矿物颗粒之间仅靠点接触黏结,5~10 mm粒级明显增加,烧结矿强度差。为从源头解决影响我厂烧结矿强度的因素,采取了以下措施:

(1) 宣钢入烧熔剂总体粒度偏粗,在混合料中分布不均匀,造成烧结矿白点多,冷却过程中吸水,出现自然粉化;大颗粒的熔剂,在矿物形成过程中,影响矿化和液相质量的改善,从而影响烧结矿强度和粒级水平。为此,修订了熔剂粒度标准,要求入烧前灰石、白云石、钙灰、镁灰粒度<3 mm达到85%。

(2) 入烧燃料粒度过粗,布料偏析加重,造成燃烧带加宽,阻力增大,烧结矿产、质量下降;燃料粒度过细会造成燃烧速度过快,燃烧带高温停留时间短,降低烧结矿强度和成产率。经生产试验,入烧燃料粒级控制

标准由原来的<3 mm在85%以上,调整为<3 mm在80%~85%。

(3) 控制入烧钢渣粒度,<5 mm在87%以上,红矿粉粒度<6 mm在90%以上。

(4) 混匀料是由钢渣、除尘灰、红矿粉等杂料混匀而成的,成分、粒级相对波动较大。2006年9月份后,入烧混匀料配比设定范围是6%~10%;并对入铺混匀料单品种物料进行成分测定,并实现定量存放,按规定厚度和层数进行平铺,每堆混匀3次以上,使混匀料粒级、成分稳定性有较大幅度的提高。

#### 3.2.4 强化制粒

(1) 控制适宜钙灰配比,增配适量石灰石。经试验研究确定,在宣钢原料条件下,适当配加石灰石代替全生石灰烧结有利于烧结矿强度的提高,实际操作中,入烧钙灰配比控制在6%~8%,不足部分用石灰调整碱度,有利于产量和烧结矿强度的提高。

(2) 根据资源量,调整入烧结构。及时调整红矿粉、外粉、返矿等粒度适宜的原料的比例,保证入烧骨架料总配比满足现有工艺条件下的制粒要求。

#### 3.2.5 提高烧结料层厚度

在入烧原料粒级优化的基础上,经过强化混合制粒控制,改善烧结透气性,使86 m<sup>2</sup>和64 m<sup>2</sup>烧结机料层厚度分别控制在650 mm、610 mm,料层厚度分别提高了50 mm、10 mm,提高了烧结矿的产、质量。

#### 3.2.6 改进烧结添加剂配方,提高使用效果

烧结矿中含一定量的硼,可以抑制 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的相变,有利于减少烧结矿自然粉化现象。2006年3月份,与添加剂厂家一同改进添加剂配方,增加添加剂中硼元素含量,促进了烧结矿强度的提高。

3.2.7 细化操作,减小烧结矿拉运过程中碎化量,减少高炉返矿量

做好中储、高储仓位控制,不断改进工艺,减少烧结矿拉运过程中碎化量。控制每个中储、高储仓位在2/3以上,以减少高炉返矿量,增加烧结矿有效产量。

3.2.8 加强烧结系统漏风治理,优化烧结操作管理

烧结系统加强了漏风治理力度,操作上提高职工质量意识,系统改进关键岗位操作,稳定烧结原料配比,严格水分及烧结终点控制,促进烧结矿强度的提高。

#### 3.2.9 研究成果

通过优化技术措施的实施,烧结矿和球团矿的强度有所提高(表3);成本大幅度降低(表4),烧结矿降低了60.99元/t,球团矿降低了86.16元/t。

表3 86 m<sup>3</sup> 烧结机烧结矿强度及粒级组成(%)

月 份	>40 mm	40~25 mm	25~16 mm	16~10 mm	10~5 mm	<5 mm	转鼓强度	抗磨指数
2005 年	6.71	15.74	23.90	27.60	21.03	4.67	75.50	4.41
2006-01	6.21	13.33	24.42	30.50	20.91	4.62	75.51	4.58
2006-02	5.77	15.43	27.25	30.16	16.76	4.63	75.80	4.45
2006-03	4.96	14.68	28.25	30.35	17.16	4.60	76.74	4.29
2006-04	5.75	16.63	30.13	28.36	15.00	4.13	77.79	3.98
2006-05	4.83	16.20	32.46	30.16	12.39	3.96	78.34	3.84
2006-06	6.27	16.76	26.88	32.22	14.10	3.76	78.51	4.00
2006-07	6.52	19.57	31.96	26.95	11.74	3.26	78.68	4.11
2006-08	7.99	18.73	30.27	27.83	11.52	3.66	78.65	3.88
2006-09	7.98	17.95	28.51	28.68	13.13	3.75	78.63	3.86
2006-10	6.56	23.56	27.50	24.58	13.80	4.00	78.50	4.01
2006-11	6.36	18.28	26.51	26.84	17.92	4.09	78.22	3.93
2006 年平均	6.29	17.37	28.56	28.78	14.95	4.04	77.76	4.08

表4 烧结矿和球团矿的指标和成本变化

指 标		TFE/%	SiO <sub>2</sub> /%	MgO/%	R <sub>2</sub>	成本/元·t <sup>-1</sup>
烧结矿	2005 年	54.11	5.67	3.09	2.11	609.74
	2006-01~11	50.98	6.46	2.91	2.33	548.75
球团矿	2005 年	63.18		0.008		716.04
	2006-01~11	62.45	7.33	1.48		629.88

### 3.3 优化入炉原料结构

(1) 由于公司目前烧结矿产量不足,需要配加35%~40%以上的酸料。对本地球团、外地球团和进口块矿从技术、经济和资源等多方面进行比较,确定了除自产球团以外大量使用本地其他企业生产的低钛球团,降低进口块矿使用比例的原则,既降低了采购成本,又满足了生产需要。

(2) 实施内部精料管理,在原料场上上了两套矿石筛分装置,便于将入炉块矿在入炉前增加筛分,降低含粉,一方面有利于高炉提高技术指标,同时减少高炉返矿,降低倒运成本。增加了厂内块矿破碎系统,可以实

现原矿的破碎,扩大了矿石资源的采购渠道,降低了成本,同时使破碎后的块矿粒度更加符合入炉原料质量的要求,满足高炉生产的需要。

(3) 实际原料结构的调整。根据进口块矿和本地球团的性能价格比,确定了尽量多配本地球团的原料结构使用原则,最大限度采购本地球团,减少进口块矿的使用比例,9月份四烧投入后,高炉的块矿比例逐步降低。

实际投产后的原料结构如表5所示,实际8号(1350 m<sup>3</sup>)、9号(1800 m<sup>3</sup>)高炉阶段性酸料比例达到45%~50%。

表5 全厂入炉原料结构对比表(%)

入炉结构	合 计	机烧结矿	自产竖球	外 购 球	进口块矿
2005 年配比	100	68.32	23.88	3.71	4.09
2006 年1~8月配比	100	64.43	19.82	10.43	5.31
2006 年9~11月配比	100	66.55	21.98	8.56	2.91

(4) “一机一策、一炉一策”的实施。宣钢的炼铁生产厂区分东、西两个区域,随着高炉数量的增加,东西区各自的生产平衡被打破,西区生产的烧结矿需要向东区高炉输送,东区生产的球团矿有时候要向西

区输送,为提高生产效率,减少倒运,提高高炉效率,对每座高炉炉料结构进行了优化研究,实现了“一机一策、一炉一策”的原料结构优化指导方针,即每座高炉根据炉况、设备和原料条件分别优化,使各高炉的原料

结构更加合理。

#### 4 结束语

通过在原料、烧结、炼铁等方面一系列研究项目的实施,烧结矿质量的稳定和提高,增加了本地贫矿资源的使用量。在高炉入炉品位降低、渣量增加的前提下,保证了炉况的顺行和指标的先进,取得了巨大的经济效益,同时扩大了资源采购渠道,增加了企业的核心竞争力,取得了较好的社会效益。

#### 参考文献

- 1 杨天钧. 关于高炉炼铁生产技术几个问题的讨论. 炼铁, 2006, (4): 1~5
- 2 魏志江. 有害元素对宜钢高炉的影响. 炼铁, 2006, (4): 50~52
- 3 马小兰. 精料炼铁和安钢优化炉料结构探讨. 河南冶金, 2005, 13 (4): 23~25
- 4 高泽平, 刘竹林. 湘钢合理炉料结构研究. 钢铁, 2002, 37 (11): 1~5
- 5 李振国, 尹海生, 孟献德, 等. 唐钢一铁炉料性能及合理搭配的研究. 河北理工学院学报, 1996, 18(3): 33~37

# 首钢2号高炉热风炉预热助燃空气的研究与实践

黄东辉 苍大强

韩向东

(北京科技大学)

(首钢总公司)

**摘 要:** 首钢在2号高炉的停炉改造中,将废旧热风炉改造成空气预热炉,独立加热助燃空气达到600℃,同时利用热风炉烟气将煤气预热到200℃,实现了在全烧高炉煤气的情况下稳定提供风温达1230℃。

**关键词:** 高炉 热风炉 高温空气 研究与应用

## Study and Application on the Technology for Combustion Air Preheating at No.2 BF Hot Stove in Capital Steel Co.

Huang Donghui Cang Daqiang

Han Xiangdong

(University of Science and Technology Beijing)

(Shougang Group Co., Ltd.)

**Abstract:** A wasted hot stove of No.2 BF of Capital Steel Co. was used for preheating combustion air in the stoves to 600℃. And the blast furnace gas was heated to 200℃ by hot stoves flue gas. 1250℃ blast had been achieved successfully by using pure blast furnace gas.

**Keywords:** blast furnace hot stove high temperature air study and application

### 1 引言

高温风炼铁是降低高炉焦比、提高喷煤比的重要技术措施,是实现高炉高效化生产的重要标志,是高炉炼铁技术发展的方向。为了提高风温,国内外通常采用混入高发热值燃料等提高煤气热值的办法,但从经济效益角度分析是不利的。近年来,高温预热助燃空气获得高温风的方法被国内外广泛研究和重视。

### 2 改造前的状况

首钢2号高炉是1979年底投产的大型高炉,当时的容积为1327 m<sup>3</sup>,采用的热风炉是4座当时为国内外1000 m<sup>3</sup>以上高炉配套的第一组顶燃式热风炉,炉壳直径7 m,采用5孔格砖和硅砖炉顶,混烧焦炉煤气。由于当年建造时热风炉的基础是外燃式的,因此热风炉的高径比不太合理,接近7:1。1991年4月高炉大修时,高炉容积扩为1726 m<sup>3</sup>,而只对其中的2座热风炉做了扩大加热面积的处理,变5孔格砖为7孔格砖,这一代改造的热风炉炉顶砖为低蠕变高铝砖,炉顶最高温度设计为1350℃,设计风温1100℃。到2002年本次大修前仍未能完成4座热风炉的全部改造。原有的热风炉服役周期已到,管道、顶部炉壳、外围设备等年久失修,而且在历史上从来没有采用过空气、煤气预

热技术,热风炉系统的热效率不高。截止到2002年3月本次大修前,原有的硅砖顶燃式热风炉已经连续工作了23年多。其风温水平维持在1020℃左右,最高月平均风温也仅达1080℃。

### 3 改造的设想

首钢借鉴国内小高炉和鞍钢10号高炉(2580 m<sup>3</sup>)热风炉自身预热工艺的成功经验,在2002年大修时,结合2号高炉的自身条件,利用旧有热风炉采用独立加热助燃空气的方法,实现热风炉高温空气燃烧的技术改造,用高炉煤气替代高热值煤气,解决热风炉风温不高的问题。

### 4 具体的改造方法

(1) 选择投资较为经济的、现场环境允许的热风炉形式作为基础设备,易地建设现代大型高炉的热风炉。最后提出了新建3座霍戈文内燃式热风炉。

(2) 重点开发设计送风装置,满足风温1250℃的要求。加强了送风组件的密封,对鹅颈管结构进行了改进和优化。

(3) 改造旧有热风炉为空气预热炉。把原有的热风炉拆除两座,保留较好的两座。利用保留的旧有热风炉作空气预热炉,可独立加热助燃空气到600℃。

改造后的预热炉基本设计参数如表1所示。

表1 改造后的预热炉基本参数

全高/m	高径比	燃烧能力 (标态)/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	空气温度/ $^{\circ}\text{C}$	炉顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	烟道温度/ $^{\circ}\text{C}$
40	5.7	42000	600	1150	300

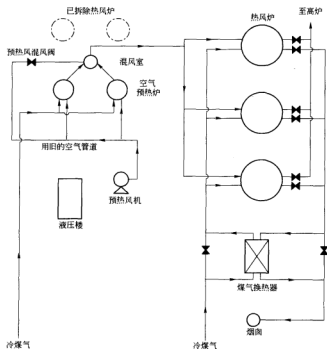


图1 预热炉设备改造后示意图

预热炉投入运行后两个月的运行情况统计结果如表2所示。

表2 预热炉运行情况统计结果

时间	实际燃烧量 (标态)/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	炉顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	烟道温度/ $^{\circ}\text{C}$	空气温度/ $^{\circ}\text{C}$	每天换炉 次数/次
10月	31000	1130	290	630	6
11月	31000	1130	290	630	6

整个热风炉系统(包括主系统和空气、煤气预热系统)运行工作正常,达到了预期的预热效果。

高炉煤气成分和发热值的统计情况如表3所示。

表3 高炉煤气成分和发热值的统计情况

时间	$\text{CO}/\%$	$\text{H}_2/\%$	$\text{CO}_2/\%$	煤气温度/ $^{\circ}\text{C}$	热值/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$
7月	20	2.0	21.5	45	2470
8月	20	2.0	21.5	45	2470
9月	20	2.0	21.5	45	2470
10月	18	1.5	24.0	40	2261
11月	18	1.5	24.0	40	2261

## 5 投产后的运行状况

预热炉于2002年9月8日完成烘炉投入试生产。随着高炉生产的调整,预热空气温度逐步提高至 $600^{\circ}\text{C}$ ,高炉风温也逐渐达到 $1250^{\circ}\text{C}$ 。预热炉设备改造示意图如图1所示。

首钢2号高炉全烧高炉煤气获得 $1250^{\circ}\text{C}$ 高风温的另一个措施是采用分离式热管换热器利用热风炉废气对煤气进行预热。煤气预热设计温度为(热风炉燃烧器进口前) $200^{\circ}\text{C}$ ,煤气预热器的实际运行情况如表4所示。

表4 煤气预热器的实际运行情况

时间	煤气进口温度/ $^{\circ}\text{C}$	煤气出口温度/ $^{\circ}\text{C}$
10月	35~50	160~210
11月	35~40	180~200

首钢条件下,空气煤气不预热,只预热带气、空气煤气双预热时的效果比较,如表5所示。

预热炉开始正式投入的两个月后,高炉风温顺利达到 $1250^{\circ}\text{C}$ 。高炉各项经济技术指标如表6所示。



表5 空气煤气不预热、只预热煤气、  
空气煤气双预热时的效果比较

预热情况	高炉风温/℃	高炉风量/ $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	燃烧温度/℃	烟道温度/℃	每天换炉次数/次
不预热	1010	3550	1120	390	19
预热煤气	1120	3550	1230	390	22
空气、煤气双预热	1250	3550	1380	390	25

## 6 结论

首钢2号高炉将废旧热风炉改造成空气预热器,独立加热助燃空气达600℃,同时利用热风炉烟气将煤气预热到200℃,实现了在单烧高炉煤气情况下稳定供应1230℃的高风温,使入炉焦比降到300 kg/t以下,喷煤量也因此提高50 kg/t以上。

表6 2号高炉开炉后5个月的主要经济指标

时 间	利用系数/ $\text{t} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	焦比/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	煤比/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	燃料比/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	平均风温/℃	富氧率/%	休风率/%	风量/ $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
6月	2.160	383	108	497	1000	0	2.73	3332
7月	2.232	339	153	499	1085	0.48	1.46	3284
8月	2.296	341	167	515	1100	0.61	0.87	3281
9月	2.428	322	165	494	1160	0.79	0.38	3329
10月	2.600	296	163	485	1230	0.70	1.30	3340

注:燃料比内含焦丁量。

## 参 考 文 献

- 1 陈兴家. 鞍钢10号高炉高风温热风炉设计. 炼铁, 1995, (5): 56~57

# 太钢高炉风口前理论燃烧温度的研究

杨志荣<sup>1</sup> 张建良<sup>1</sup> 何小平<sup>2</sup> 王红斌<sup>2</sup> 郭 豪<sup>1</sup>

(1 北京科技大学 2 太原钢铁集团有限公司)

**摘 要:** 在风口前局部区域热平衡计算风口前理论燃烧温度( $T_f, ^\circ\text{C}$ )的基础上,通过单一变动富氧量、喷煤量(烟煤配比)、风温、鼓风湿分,来求出单一因素对  $T_f$  的影响量,用试算法推导出太钢四座高炉计算  $T_f$  的经验公式,经验算与热平衡方法计算结果差距在  $\pm 20^\circ\text{C}$  范围内,可以直接应用于工业生产控制高炉运行。

**关键词:** 高炉 燃烧温度 计算公式

## The Study on the Blast Furnace RAFT in Taiyuan Steel

Yang Zhirong<sup>1</sup> Zhang Jianliang<sup>1</sup> He Xiaoping<sup>2</sup> Wang Hongbin<sup>2</sup> Guo Hao<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Taiyuan Iron and Steel Group Co., Ltd.)

**Abstract:** On the basis of calculating the RAFT (raceway flame temperature) by means of heat balance for part region by changing only one factor one time such as oxygen content, PCI rate, hot blast temperature and blast moisture, their influence on  $T_f$  has been determined. The formula of calculating RAFT for 4 BF in Taiyuan Steel has been deduced. The calculation results show that the difference is not more than  $20^\circ\text{C}$  compared with that obtained by heat balance and this method can be successfully applied in the practical BF operation.

**Keywords:** blast furnace RAFT calculation formula

### 1 引言

高炉喷吹煤粉主要目的是用成本较低的煤粉置换价格较高的冶金焦炭,降低炼铁生产成本,同时起到优化燃料结构、保护焦煤资源的作用,以实现长流程钢铁企业的可持续发展。随着太钢铁产量的提高,自产焦炭供应量不足的矛盾越来越显著,2005年全年铁产量381.6万t,比2004年增产10.6万t,喷煤量32.6万t,喷煤比116 kg/t,入炉干焦炭量153.4万t,入炉焦比367 kg/t,干焦炭量5.8万t,合计干焦消耗量109.2t,其中(2003年1~3月份)外购干焦炭量1.5万t。近几年国内钢铁产能快速扩张,带动钢铁上游原料价格一度快速上涨,焦炭价格很快突破了1000元/t,2005年太钢外购干焦炭约1.5万t,造成炼铁燃料消耗费用支出增加约1200万元<sup>[1~8]</sup>。

在太钢自产焦炭供应不足,外购焦炭价格居高不下的市场背景下,要求高炉达到的技术性能指标和参数为:2005年上半年,4号高炉煤比达到150 kg/t,在此基础上,至少两个月达到160 kg/t以上。风口前理论燃烧温度( $T_f, ^\circ\text{C}$ )是影响高炉大量喷煤的重要因素之一,为便于高炉工长在现场操作中方便快速地进行  $T_f$  计算,并及时调整煤、氧搭配关系,确保热制度稳定

和煤粉正常燃烧。在风口前局部区域热平衡计算风口前理论燃烧温度( $T_f, ^\circ\text{C}$ )的基础上,通过单一变动富氧量、喷煤量(烟煤配比)、风温、鼓风湿分,来求出单一因素对  $T_f$  的影响量( $\Delta T_f$ ),用试算法推导出太钢四座高炉计算  $T_f$  的经验公式,经验算经验公式与热平衡方法计算结果差距在  $\pm 20^\circ\text{C}$  范围内,具有足够的计算精度,可以直接应用于工业生产控制高炉运行,高炉工长经常用此经验公式计算  $T_f$ ,特别是在变动喷煤比时核算  $T_f$  是否在控制范围内,发现  $T_f$  超控制范围时,及时调整富氧量予以纠正,确保了各高炉长周期热制度的稳定和煤粉正常燃烧,较好地指导了全厂高炉提高喷煤比操作调整,一定程度上促进了提高煤比任务的顺利完成,并创造了较大的经济效益。

### 2 风口前理论燃烧温度的热平衡计算

太钢4号(1650 m<sup>3</sup>)高炉2000年扩容大修时,在主控室操作微机内安装了风口前理论燃烧温度( $T_f, ^\circ\text{C}$ )的热平衡在线计算简易程序和鼓风动能( $E$ )在线计算程序,将风量、风温、富氧量、小时喷煤量、瞬时喷煤量等监测数据通过数据采集卡和100M工业以太网传输到计算程序中,煤粉碳含量、烟煤配比、鼓风湿分等参数通过键盘在对话窗口输入,实现  $T_f$  和鼓风

动能  $E$  的在线计算和适时显示,用以指导高炉富氧喷煤操作调剂,其中  $T_f$  计算公式如下:

$$T_f = \frac{Q_{CO} + Q_w + Q_f - Q_{fr}}{c_q V_q} \quad (1)$$

其中,焦炭、煤粉燃烧放热为:

$$Q_{(v)} = \frac{6.298 \times 10^5 \times (12.6 \times f_1 + 0.996 \times O)}{60 \times f_1 + O} \times q$$

焦炭带入物理热为:

$$Q_w = \left[ \frac{64.2858 \times q \times (12.6 \times f_1 + 0.996 \times O)}{60 \times f_1 + O} - 1000 \times W \times gdc \right] \times 2745$$

鼓风带入物理热为:

$$Q_f = 85.4 \times q \times t$$

煤粉分解热及鼓风湿分气化反应吸热为:

$$Q_{fr} = [(1-a) \times 1010 + 1070 \times a + 1885 + 121] \times 1000 \times xspml + 413.33 \times q \times GS$$

炉缸煤气体积为:

$$V_q = \left( 1 + \frac{12.6 \times f_1 + 0.996 \times O}{60 \times f_1 + O} \right) \times q \times 60$$

式中  $c_q$ ——炉缸煤气热容, 2200℃ 时  $c_q$  约为 1.4945 kJ/(m<sup>3</sup>·℃);

$f_1$ ——风机出口风量, m<sup>3</sup>/min;

$q$ ——冷风流量, m<sup>3</sup>/min;

$O$ ——富氧量, m<sup>3</sup>/h;

$W$ ——瞬时喷煤量, t/h;

$gdc$ ——煤粉固定碳含量, %;

$t$ ——热风温度, ℃;

$a$ ——烟煤配比, %;

$xspml$ ——小时喷煤量, t/h;

$GS$ ——鼓风湿分, g/m<sup>3</sup>;

$T_f$ ——理论燃烧温度, ℃。

式(1)中没有考虑鼓风湿分氧含量对碳素燃烧放热和炉缸煤气体积的影响,煤粉分解热采用经验数据带入,热风比热容采用固定数据带入,因此对计算结果的准确度有一定影响。

将以上计算公式进行了修正并输入 Excel 工作表中,考虑鼓风湿分中氧对碳素燃烧放热和炉缸煤气体积的影响,鼓风比热容根据实际风温查表计算后带入公式,使离线计算结果更趋近于准确结果,使用该 Excel 工作表可以方便地计算不同高炉不同操作条件下的  $T_f$ 。

### 3 风口前理论燃烧温度经验公式推导

风口前理论燃烧温度经验公式的推导,一般是在热平衡法计算结果基础上,通过回归计算确定常数项和各操作参数的系数<sup>[1]</sup>,计算过程复杂,手工计算容易出错,需要借助计算机回归分析软件来实现。用试算法推导  $T_f$  经验公式的方法,计算过程简单,使用 Excel 工作表进行  $T_f$  的热平衡计算,然后单一变动各操作因素,求出单位操作因素变动量对  $T_f$  的影响量,也就是经验公式中的系数,通过建立等式试算确定常数项。从而推导出计算  $T_f$  的经验公式。

#### 3.1 各高炉不同操作条件下变动单一因素对 $T_f$ 计算结果的影响量 ( $\Delta T_f$ )

利用表 1 中的 Excel 工作表,通过单一变动风温、富氧量、喷煤量、烟煤配比、鼓风湿分,求出各高炉单位单一操作因素变动量对应的  $\Delta T_f$ , 计算结果如表 1 所示。

表 1 各高炉不同操作条件下变动单一因素对  $T_f$  计算结果的影响量 ( $\Delta T_f$ )

项 目	高 炉	风 温/℃	富氧量/m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	喷煤量/t·h <sup>-1</sup>	鼓风湿分/g·m <sup>-3</sup>
单一因素变动量		+1	+1	+1	+1
$\Delta T_f/℃$	1 号	+0.773	+0.077	-(59~66.5)	-3.80
$\Delta T_f/℃$	2 号	+0.770	+0.080	-(61~68.5)	-3.78
$\Delta T_f/℃$	3 号	+0.774	+0.030	-(21~23.5)	-3.80
$\Delta T_f/℃$	4 号	+0.790	+0.020	-(15~16.5)	-3.80

① 括号内数据表示烟煤配比 0~30% 变化时的  $\Delta T_f$ , 烟煤配比为 0 时取下限, 烟煤配比为 30% 时取上限。

#### 3.2 试算推导 $T_f$ 经验公式

将表 1 中的数据作为系数分别乘以某一操作条件  $a_i$ , 计算出  $\sum a_i \times \Delta T_i$ , 建立以下等式:

$$T_{(热平衡)} = \sum a_i \times \Delta T_i + K \quad (2)$$

式中,  $K$  为经验公式中的常数项;  $a_i$  分别为风温、富氧量、喷煤量、鼓风湿分。经过多种操作条件的试算, 求出各高炉的  $K$ , 并得出以下各高炉  $T_f$  计算经验公式:

$$1 \text{ 号高炉: } T_f = 1582 + 0.773t + 0.077O_2 - (59 \sim 66.5)W_{\text{煤}} - 3.80W_{\text{水}} \quad (3)$$

$$2 \text{ 号高炉: } T_f = 1582 + 0.770t + 0.080O_2 - (61 \sim 68.5)W_{\text{煤}} - 3.78W_{\text{水}} \quad (4)$$

$$3 \text{ 号高炉: } T_f = 1578 + 0.774t + 0.030O_2 - (21 \sim 23.5)W_{\text{煤}} - 3.80W_{\text{水}} \quad (5)$$

$$4 \text{ 号高炉: } T_f = 1563 + 0.790t + 0.020O_2 - (15 \sim 16.5)W_{\text{煤}} - 3.80W_{\text{水}} \quad (5)$$

式中  $t$ ——热风温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$O_2$ ——富氧量,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;

$W_{\text{煤}}$ ——喷煤量,  $\text{t}/\text{h}$ ;

$W_{\text{水}}$ ——鼓风湿分,  $\text{g}/\text{m}^3$ 。

式(3)~式(6)中,  $t$ 、 $O_2$ 、 $W_{\text{煤}}$ 都是高炉操作调剂中直接使用的计量单位,无需转化直接带入操作量就能完成计算。 $W_{\text{水}}$ 可以利用相对湿度、温度计观测值,查表计算。计算公式为:

$$W_{\text{水}} = W_{\text{饱和}} W_{\text{饱和}} \rho \quad (7)$$

式中  $\rho$ ——大气压力,  $\text{Pa}$ ;

$W_{\text{饱和}}$ —— $\rho$ 压力下,大气温度时的相对湿度, %;

$W_{\text{饱和}}$ —— $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下,大气温度时的空气中饱和水分含量,  $\text{g}/\text{m}^3$ 。

实际计算中实际大气压力与标准大气压的比值接近1,一般忽略气压影响。经验算用式(3)~式(6)计算的  $T_f$ 与用Excel工作表(修正后的热平衡公式)计算结果的差值在  $\pm 20^{\circ}\text{C}$  范围内,是比较可信的,可以直接应用于高炉生产运行中。

## 4 太钢 $T_f$ 经验公式与其他同类公式的区别

### 4.1 其他同类公式<sup>[2]</sup>

(1) 澳大利亚布罗希尔(BHP)公司的经验式:

$$T_f = 1570 + 0.808t + 4.37 W_{\text{煤}} - 2.56 W_{\text{煤}} - 5.85 W_{\text{水}} - 4.44 W_{\text{油}} \quad (8)$$

(2) 日本君津钢铁厂的经验式:

$$T_f = 1559 + 0.839t + 4.972 W_{\text{煤}} - 6.033 W_{\text{水}} - 4.972 W_{\text{油}} \quad (9)$$

(3) 宝钢经验式:

$$T_f = 1559 + 0.839t + 4.972 W_{\text{煤}} - 6.033 W_{\text{水}} - 3.150 W_{\text{油}} \quad (10)$$

式中  $t$ ——热风温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$W_{\text{煤}}$ ——富氧量,  $\text{m}^3/\text{km}^3$ ;

$W_{\text{水}}$ ——鼓风湿分,  $\text{g}/\text{m}^3$ ;

$W_{\text{油}}$ 、 $W_{\text{煤}}$ ——喷吹燃料油和煤粉的数量,  $\text{kg}/\text{km}^3$ 。

(4) 包钢高炉经验式:

$$T_f = 1560.2 + 0.76t + 37.1 \Delta O_2 - 2.04M - 38.9f \quad (11)$$

式中  $t$ ——热风温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$\Delta O_2$ ——富氧率, %;

$M$ ——煤比,  $\text{kg}/\text{t}$ ;

$f$ ——鼓风湿度, %。

### 4.2 太钢经验式的特点

(1) 常数项随高炉容积增大而减小, 风温前系数随高炉容积增大而增大, 将富氧量( $\text{m}^3/\text{h}$ )折算成富氧

率( $\Delta O_2$ , %)时, 其前面的系数为55左右, 将喷煤量( $\text{t}/\text{h}$ )折算成煤比( $M$ ,  $\text{kg}/\text{t}$ )时, 其前面的系数为2.35~2.59(烟煤配比为0%时取下限, 烟煤配比为30%时取上限), 将鼓风湿分( $\text{g}/\text{m}^3$ )折算成( $f$ , %)时, 其前面的系数为31, 则太钢4号高炉  $T_f$  经验公式的第二种表示方式为:

$$T_f = 1563 + 0.79t + 55 \Delta O_2 - (2.35 \sim 2.59)M - 31f \quad (12)$$

式中各符号意义与包钢经验公式相同。

(2) 式(12)与包钢  $T_f$  经验公式(11)对比可见, 太钢4号高炉的风温和富氧率对  $T_f$  的影响量相对大一些, 鼓风湿度对  $T_f$  的影响量相对小一些。烟煤配比为0%时, 喷煤量对  $T_f$  影响量相对大一些, 烟煤配比为30%时, 喷煤量对  $T_f$  的影响量更大一些。

(3) 将富氧量( $\text{m}^3/\text{h}$ )折算成( $W_{\text{煤}}$ ,  $\text{m}^3/\text{km}^3$ )时, 其前面的系数为3.9左右, 将喷煤量( $\text{t}/\text{h}$ )折算成( $W_{\text{煤}}$ ,  $\text{kg}/\text{km}^3$ )时, 其前面的系数为2.92~3.22(烟煤配比为0%时取下限, 烟煤配比为30%时取上限), 则太钢4号高炉  $T_f$  经验公式的第三种表示方式为:

$$T_f = 1563 + 0.79t + 3.9 W_{\text{煤}} - (2.92 \sim 3.22) W_{\text{煤}} - 3.8 W_{\text{水}} \quad (13)$$

式中各符号意义与经验公式(8)~(10)相同。

(4) 式(13)与宝钢  $T_f$  经验公式(10)对比可见, 烟煤配比为0%时, 太钢4号高炉的风温、富氧量、喷煤量和鼓风湿度对  $T_f$  的影响量相对都小一些, 烟煤配比为30%时, 喷煤量对  $T_f$  的影响量相对大一些。

## 5 结论

(1) 在热平衡计算风口前理论燃烧温度( $T_f$ )的基础上, 通过单一变动影响  $T_f$  的操作因素, 求出该单位因素对  $T_f$  的影响量( $\Delta T_f$ ), 并将  $\Delta T_f$  作为系数分别乘以某一操作条件  $a_i$ , 计算出  $\sum a_i \times \Delta T_f$ , 然后与用热平衡计算出的风口前理论燃烧温度  $T_f$  建立等式(2), 进行试算求出常数项平均值  $\bar{K}$ , 能够推导计算  $T_f$  的经验公式。

(2) 用试算法推导出的经验公式计算出的  $T_f$  与热平衡法计算出的结果相比, 差距在  $\pm 20^{\circ}\text{C}$  范围内, 具备一定的精度, 可以在高炉生产中使用。

(3) 太钢计算风口前理论燃烧温度的经验公式中, 风温、富氧量、喷煤量都是高炉操作调剂中直接使用的计量单位, 无需转化直接带入操作量就能完成计算, 方便快捷。鼓风湿分可以利用相对湿度、温度计观测值, 查表计算。

(4) 太钢计算风口前理论燃烧温度的经验公式, 与几个国内外同类型公式比较, 常数项和操作参数前系数都不相同, 因此, 不同的高炉和操作条件下, 不能使用同样的经验公式计算风口前理论燃烧温度。

# 参考文献

- 1 叶才彦. 理论燃烧温度与高炉燃料比. 炼铁, 1984, 3(1): 65 ~ 71, 58
- 2 周传典. 高炉炼铁生产技术手册. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 324
- 3 成兰伯. 高炉炼铁工艺及计算. 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 4 丁立刚. 高炉喷吹煤粉的理论研究. 包头钢铁学院学报, 1999, 18(2): 103
- 5 国外现代炼铁工业. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 353 ~ 392
- 6 王毅留. 钢铁冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 286 ~ 288
- 7 张建良, 秦民生. 高炉高富氧大量喷吹煤粉的理論分析. 钢铁, 1992, (10): 12 ~ 13
- 8 张建良, 杨天钧. 高炉喷煤过程煤粉分解热确定的新方法. 北京科技大学学报, 2001, (8): 308 ~ 310

# 基于专家知识的高炉优化配料模型的研究

牛 兵<sup>1</sup> 邓秋明<sup>1,2</sup> 吴胜利<sup>1</sup> 韩宏亮<sup>1</sup> 许海法<sup>1</sup>

(1 北京科技大学 2 江阴兴澄特种钢铁有限公司)

**摘 要:** 以高炉炼铁工艺计算和高炉炉料结构最新科研成果为基础,利用线性规划原理,建立了高炉优化配料模型,并针对某生产高炉不同时期的现场数据进行了优化配料计算及比较。结果表明,本模型能够计算得出兼顾冶金性能和配矿成本的高炉炉料结构。

**关键词:** 高炉 优化配料 线性规划 专家知识

## Modeling Study on Optimizing Burden of BF Based on Expert Knowledge

Niu Bing<sup>1</sup> Deng Qiuming<sup>1,2</sup> Wu Shengli<sup>1</sup> Han Hongliang<sup>1</sup> Xu Haifa<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Jiangyin Xingcheng Special Steel Co., Ltd.)

**Abstract:** On the basis of both BF Iron-making technical calculation and the newest scientific knowledge on the BF burden structure, the optimal burden model of BF was set up according to the linear programming theory, and the optimal burden calculation and comparison for the data from a certain BF in operation at different periods were studied. The results showed that the model can work out BF burden structure with good metallurgical properties and low cost.

**Keywords:** blast furnace optimal burden proportioning linear programming expert knowledge

## 1 引言

随着钢铁行业竞争的日益激烈,各大企业都在追求低成本生产。作为钢铁生产的前端流程,降低高炉铁水生产成本成为低成本生产的枢纽环节。而铁水成本的高低,在很大程度上取决于高炉炉料结构的合理程度。在实际的高炉炼铁过程中,由于企业的资源、地理位置、生产规模和设备等条件的不同,高炉炉料的合理搭配模式有所差异。在满足高炉炼铁对炉料的冶金性能要求和获得最优技术经济指标的前提下,如何在不同的烧结矿、球团矿、块矿之间选择合适的搭配比例来降低生铁成本,已成为企业备受关注的课题<sup>[1]</sup>。

传统的高炉炉料配料计算,无论是用手工、Excel表格还是通过配料计算软件进行计算,都很难获得既符合高炉炼铁工艺要求,又使生铁成本相对较低的炉料结构。本文利用 Visual Basic 6.0 语言和 Access 数据库知识开发基于专家知识的高炉优化配料模型。本模型以基本配料计算和炉料结构方面的最新科研成果为基础,依据线性规划原理,以成本为优化目标,结合铁矿石的高温反应性等专家知识,并根据所研究企业的资源及生产条件,计算得出兼顾冶金性能和配矿成本的高炉炉料结构。

## 2 本模型的建立原理

为了得到优化的高炉配料数据,本模型使用运筹学的线性规划原理建立数学模型。线性规划的原理是在满足一组线性约束和变量为非负的限制条件下,求多变量线性函数(目标函数)的最优值<sup>[2]</sup>。本模型采用单纯形法求解线性规划问题,其基本思路是:首先从可行域中找一个基可行解,然后判断它是否为最优解,若是则停止计算;否则就找一个更好的基可行解,再进行检验,如此反复经过有限次迭代,直至找到最优解,或者判定它无可行解为止<sup>[3]</sup>。

高炉优化配料模型分为三个部分:

第一部分,建立含铁炉料、燃料信息数据库,并结合在炉料结构方面的科研成果建立含铁炉料的专家知识库,为优化配料计算提供基本的数据。

本模型引入了天然块矿高温反应性的研究成果<sup>[4,5]</sup>作为专家知识指导配料计算。天然块矿高温反应性表征的是天然块矿与烧结矿在高温下进行交互反应的能力,即克服天然块矿自身软化性差的能力。据研究表明,不同的天然块矿的高温反应性差别较大。若在化学成分、热爆裂性、还原性、软熔性、经济性等相差不大的情况下,以天然块矿高温反应性为指标来对天然块矿的质量进行综合评价,尽量多用高温反应性

高的块矿,以改善炉料结构的冶金性能。

第二部分,根据已知的炉料、燃料以及实际生产的条件,建立高炉优化配料计算的线性规划方程,并利用单纯形法进行求解。

具体的高炉优化配料计算的线性规划方程如下:

(1) 目标函数(在本模型中,目标函数是吨铁成本):

$$\min Z = \sum_{i=1}^n C_i X_i \quad (1)$$

式中  $\min Z$ ——吨铁最优成本;

$X_i$ ——第  $i$  种原料的配入量;

$C_i$ ——第  $i$  种原料的单价。

(2) 约束条件:

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} X_i \leq \text{或} \geq b_j \quad (2)$$

式中,  $X_i \geq 0 (i = 1, 2, 3, \dots, n); j = 1, 2, 3, \dots, m$ 。

研究表明,优化配料中约束条件的选择是关键,在本模型中,采用的约束条件等式一共有 16 个,主要来自以下几个方面:铁水量的约束、炉渣条件的约束、生

铁质量的约束、炉料冶金性能的约束、熔剂使用量的约束等。

根据已知条件以及上述的目标函数和约束条件,利用线性规划—单纯形法求解原理,计算出符合约束条件且成本相对最低的高炉配料数据。同时,还可以根据企业的具体要求,调节约束条件范围,灵活地计算出不同情况下优化的配料结果,并为炉料结构优化提供有用基础数据支持。

在实际应用中,往往由于人为的原因使约束条件不合理,进而出现线性规划方程无可行解的情况。本模型有验证约束条件是否合理的功能,能够准确地找出不合理的约束条件,以保证每次计算都能找到最优的高炉配料数据。

第三部分,对计算出的最优配料方案进行验证,主要是计算出物料平衡、热平衡、理论焦比等数据以及绘制高炉操作线等。通过这些计算出来的数据,可以简单地评价配料方案的优劣,为优化配料计算提供分析的基本信息。本优化配料模型的计算流程如图 1 所示。

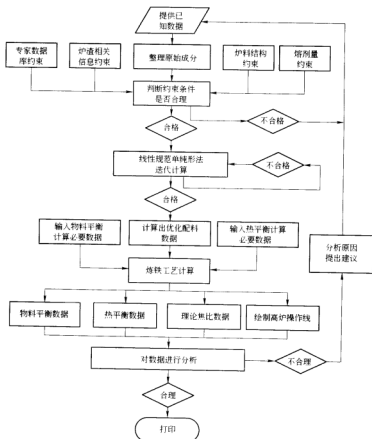


图 1 高炉优化配料计算流程图

### 3 本模型的应用

针对某钢铁企业的三组实际生产数据(分别为方案1、方案2和方案3),应用本模型进行了优化配料计算。表1给出了该企业所用的各种含铁原料的化学成分。另外,根据所研究企业的实际要求,烧结矿、球团

矿的用量以及炉渣碱度选取应与各方案实际生产数据一致。

表2~表4分别给出了不同方案的实际生产配料情况以及利用本模型优化后配料情况的比较。实施优化配料前后的吨铁矿石成本比较如图2所示。

表1 生产用各种含铁原料的化学成分(%)及单价(元/t)

品名	TFe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	MnO	单价
块矿A	65.34	0.14	0.11	2.17	1.34	0.15	0.151	0.011	0.03	521.82
块矿B	64.22	1.37	0.06	2.30	0.57	0.12	0.192	0.032	0.02	526.66
块矿C	68.30	0.88	0.02	1.24	0.64	0.04	0.050	0.005	0.025	612
块矿D	65.31	0.97	0.04	1.72	2.00	0.12	0.140	0.013	0.12	586.33
块矿E	57.01	0.88	0.18	16.30	0.45	0.25	0.042	0.103	0.09	476.94
块矿F	67.49	0.88	0.04	1.39	0.96	0.06	0.101	0.006	0.14	526.17
块矿G	63.71	0.76	0.01	2.02	1.05	0.07	0.110	0.020	0.13	489
烧结A	58.85	7.67	8.27	4.58	1.58	1.63	0.100	0.010	0.10	539.97
烧结B	58.37	7.60	8.72	4.57	1.62	1.61	0.100	0.010	0.09	539.97
球团A	66.00	0.25	0.80	2.98	0.66	0.92	0.060	0.005	0.06	801.30
球团B	66.05	0.15	1.03	2.96	0.65	0.87	0.048	0.005	0.09	827.01

表2 方案1生产数据和模型计算结果的比较

项目		烧结A	球团B	块矿C	块矿A	块矿E
生产数据	kg	1227	79	94	142	32
	%	78	5	6	9	2
优化后数据	kg	1227	79	79	158	31
	%	78	5	5	10	2
项目	入炉品位/%	吨铁矿石成本/元·t <sup>-1</sup>	矿石总量/kg	炉渣总量/kg	渣中Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量/%	炉渣碱度
生产数据	60.05	874.76	1574	272	15.14	1.26
优化后数据	60.05	873.46	1574	272	15.16	1.26

表3 方案2生产数据和模型计算结果的比较

项目		烧结矿A	球团矿A	块矿B	块矿D	块矿E
生产数据	kg	1151	79	189	123	35
	%	73	5	12	7.8	2.2
优化后数据	kg	1151	79	221	94	32
	%	73	5	14	6	2
项目	入炉品位/%	吨铁矿石成本/元·t <sup>-1</sup>	矿石总量/kg	炉渣总量/kg	渣中Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量/%	炉渣碱度
生产数据	59.97	873.16	1577	255	15.67	1.24
优化后数据	59.97	871.58	1577	255	15.53	1.24

表4 方案3生产数据和模型计算结果的比较

项目		烧结矿B	球团矿A	块矿F	块矿G	块矿E
生产数据	kg	1151	79	126	197	24
	%	73	5	8	12.5	1.5



续表 4

项 目		烧结矿 B	球团矿 A	块矿 F	块矿 G	块矿 E
优化后数据	kg	1151	79	140	181	24
	%	73.1	5	8.9	11.5	1.5
项 目	入炉品位/%	吨铁矿石成本/元·t <sup>-1</sup>	矿石总量/kg	炉渣总量/kg	渣中 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量/%	炉渣碱度
生产数据	59.97	860.92	1577	260	15.50	1.23
优化后数据	59.99	860.46	1575	259	15.52	1.23

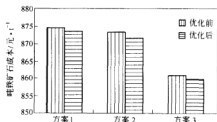


图2 优化配料实施前后的吨铁配矿成本的比较

从本模型优化配料结果与现场实际生产数据的比较可以看出:

(1) 维持烧结矿用量和球团矿用量与实际生产情况相同,通过块矿搭配模式的优化,在入炉品位、炉渣碱度、渣中  $Al_2O_3$  含量等指标基本不变的情况下,三种优化配料方案的吨铁矿石成本都有所下降,幅度达到 0.46~1.58 元/t。这表明利用本模型可以在兼顾铁矿石冶金性能的同时获得相对低的配矿成本。

(2) 根据天然块矿高温反应性的研究成果可知,块矿 A、B、F 的高温反应性高于块矿 C、D、G 的,增加块矿 A、B、F 的用量会使炉料结构更合理。三种优化配料方案中,块矿 A、B、F 的用量有所增加,块矿 C、D、G 的用量有所减少。在方案 1 和方案 2 中,矿石 A 和 B 的价格要低于矿石 C 和 D,因此,增加矿石 A 和 B 的用量不但能够使吨铁矿石成本较大幅度地降低,而且能使得炉料结构的冶金性能更好地满足实际生产的需要。在方案 3 中,块矿 F 的价格要高于块矿 G 的价格,

但在吨铁矿石成本降低的情况下,块矿 F 不但没有减少反而增加,这说明本模型完全能够依据块矿的高温反应性进行优化配料,而并不是单纯以价格来确定这些块矿用量的增加或减少。

#### 4 结束语

本文以高炉炼铁工艺计算和高炉炉料结构最新科研成果为基础,结合线性规划原理和块矿高温反应性指标,尝试开发了一个基于专家知识的高炉优化配料模型。应用实际高炉生产数据对模型的检验结果表明,本模型的设计思路和计算方法是合理可行的,能够计算出配矿成本降低、且炉料结构更为合理的配料方案。

#### 参考文献

- 徐矩良. 我国高炉合理炉料结构探讨. 炼铁, 2004, (8): 25~26
- 刘伟刚, 刘越生. 著. 冶金优化配料的计算机应用. 北京: 北京科学技术出版社, 1993
- 徐少兵. 高炉优化配料数学模型的基础研究. [硕士论文]. 北京: 北京科技大学, 2005
- 吴胜利, 孙金铎, 杜建新, 呼晓明. 高炉高温区内烧结矿与块矿交互反应性的新概念. 见: 冶金研究. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 42~46
- Wu Shengli, Xu Huifa and Tian Yunqing. The value of interaction between natural lump ore and sinter in high-temperature zone of blast furnace. In: The 4th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking, 2006: 197~200

# 高炉合理炉料结构的研究

郭金良 郭 豪 张建良

钟树周

(北京大学)

(广东省韶关钢铁集团有限公司)

**摘 要:**通过对韶钢高炉入炉含铁炉料进行还原性、低温还原粉化及熔滴性能的试验研究,分析了不同入炉原料和综合炉料结构的冶金性能,并结合炉料成本分析,指出在当前原料条件下韶钢炉料结构的合理搭配,为实际生产提供了理论依据。

**关键词:**高炉 炉料结构 冶金性能 熔滴性

## Study on Charge Optimization of Blast Furnaces

Guo Jinliang Guo Hao Zhang Jianliang

Zhong Shuzhou

(University of Science and Technology Beijing)

(Shaoguan Iron and Steel Group Co., Ltd.)

**Abstract:** Through steel ore property reduction, reducibility and melting dropping tests for the blast furnace charge in Shaoguan, the metallurgy property of charge composition and the cost of charge have been analyzed, the optimized charge composition under present condition is given through analysis.

**Keywords:** blast furnace furnace charge composition metallurgy property capability of melting and dropping

## 1 引言

高炉炉料结构是高炉含铁原料的合理搭配,合理的炉料结构是精料技术的重要内容。采用合理的炉料结构可改善高炉透气性,促进炉况顺行,提高产量,降低焦比。经过长期生产实践和研究,国内外炼铁工作者普遍认为,综合炉料比单一炉料更适合高炉冶炼要求。由于炉料结构没有固定的模式,应该不断地进行试验研究和经受生产实践检验。实践证明,使高炉获得良好综合经济效益的合理炉料结构必须保证满足以下要求<sup>[1~6]</sup>:

(1) 高炉在无熔剂入炉或少熔剂入炉的情况下,造出适宜碱度和适宜成分的高炉渣;

(2) 炉料具有良好的高温冶金性能,能在炉内形成合理稳定的软熔带,利于高炉强化冶炼;

(3) 炉料具有较高的综合入炉品位,能促进富氧大喷煤的实行;

(4) 实现生产低成本。

冶金性能试验包括还原性、低温还原粉化和熔滴试验三部分,炉料结构试验共9组。试验用铁矿石的化学成分如表1所示。

表1 试验所用含铁炉料化学成分(%)

矿 种	TFe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	S
1号烧结矿	58.1	9.43	4.28	7.51	1.42	2.50	0.011
2号烧结矿	58.5	10.42	4.21	7.80	1.25	2.12	0.020
3号烧结矿	59.1	8.81	4.06	8.26	1.35	2.77	0.013
球团矿	66.7	1.32	2.04	1.10	0.40	0.10	0.005
南非矿	67.8	0.66	1.92	0.13	0.85	0.02	0.018
巴西矿	67.3	0.58	1.16	0.10	1.50	0.02	0.006
大宝山块矿	56.5	0.15	5.04	0.05	2.63	0.02	0.27
海南块矿	55.9	1.32	16.20	0.26	0.95	0.08	0.216

## 2 单种铁矿石冶金性能测定

### 2.1 铁矿石还原性的测定

还原性测定方法:采用《铁矿石的还原性测定方法》GB/T13241—91标准进行。将质量为500 g、粒度为10~12.5 mm的矿石置于固定床中,在900℃通入CO和N<sub>2</sub>组成的还原气体进行等温还原,还原时间180 min,以三价铁状态为标准,即假设铁矿石中的铁全部以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>状态存在,并把这些Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的氧算作100%,以还原180 min后矿石的失氧量计算矿石的还原度(RI),以及当原子比O/Fe=0.9时的还原速率(RVI)来表示。试验结果如表2所示。

表2 韶钢高炉单种原料还原性试验结果

矿 种	900℃ 还原性	
	RI/%	RVI/%·min <sup>-1</sup>
1号烧结矿	84.4	0.596
2号烧结矿	84.6	0.583
3号烧结矿	84.7	0.597
球团	69.4	0.329
南非块矿	65.1	0.327
巴西块矿	73.6	0.408
大宝山块矿	96.4	0.826
海南块矿	68.5	0.345

### 2.2 铁矿石低温还原粉化率的测定

低温还原粉化的测定是模拟高炉上部条件进行的,矿石的低温还原粉化率测定采用国家GB13242标准,将质量为500 g、试样粒度为10~12.5 mm的矿石置于固定床中,在500℃用CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>组成的混合气体等温还原60 min,经冷却后用转鼓(φ130 mm×200

mm)转10 min,取出试样用6.3 mm、3.15 mm、0.5 mm的方孔进行筛分,用还原粉化指数(RDI)表示铁矿石的粉化程度。试验结果如表3所示。

表3 单种原料冶金性能试验结果

矿 种	500℃ 低温还原粉化性能		
	RDI <sub>6.3</sub> /%	RDI <sub>3.15</sub> /%	RDI <sub>0.5</sub> /%
1号烧结矿(R=1.73)	39.2	68.0	8.1
2号烧结矿(R=1.85)	45.7	74.8	6.2
3号烧结矿(R=1.98)	47.3	74.0	6.0
南非块矿	77.1	87.4	3.6
巴西块矿	80.0	88.6	5.3
大宝山块矿	90.6	93.4	4.1
海南块矿	64.8	74.2	21.3

### 2.3 铁矿石熔滴性能的测定

单种铁矿石熔滴性能测定方法为:试样粒度10~12.5 mm,质量180 g,预还原度60%。将试样和焦炭组成料柱(上焦炭20 g,中试样180 g,下焦炭20 g,焦炭粒度10~12.5 mm),置于内径为60 mm的石墨坩埚内,放在加热炉中加热,料柱荷重9.8 N/cm<sup>2</sup>。加热程序:全部程序控制升温速度,0~900℃(约30℃/min),900℃恒定60 min,再以4℃/min升至试验结束,以试样不再收缩5 min后停止为试验结束。以位移传感器测定料面下降毫米数数据,以压差变送器测定通过料柱的压差。料面最终下降毫米数为收缩率100%,收缩率为10%时的试样温度为开始软化温度,以压差开始上升至0.1 kPa时的试样温度为开始熔融温度,在压差开始上升至滴下开始的温度区间内压差的积分值为透气性指标S(kPa·℃)。试验结果如表4所示。

表4 单矿熔滴性能试验结果

矿 种	软熔性能/℃			熔滴脱落性能				
	T <sub>10%</sub>	T <sub>40%</sub>	ΔT <sub>A</sub>	T <sub>S</sub> /℃	T <sub>D</sub> /℃	ΔT <sub>D</sub> /℃	Δρ <sub>m</sub> /Pa	S/kPa·℃
烧结矿1号	1131	1273	142	1286	1447	161	174×9.8	195.65
烧结矿2号	1088	1229	141	1357	1435	78	132×9.8	62.68
烧结矿3号	1141	1269	128	1389	1442	53	189×9.8	72.20
球团矿	1011	1150	139	1375	1380	5	88×9.8	1.86
南非矿	1072	1225	153	1178	1381	203	406×9.8	708.23
巴西矿	1072	1226	154	1195	1377	182	254×9.8	963.61
大宝山矿	847	985	138	1216	1402	186	354×9.8	554.13
海南块矿	1065	1140	75	1140	1436	296	210×9.8	464.13

通过对烧结矿、球团矿及块矿的冶金性能分析可得出:

(1) 高碱度烧结矿具有良好的冶金性能,烧结矿碱度为  $R=1.8\sim 2.0$  的冶金性能指标较好。

(2) 酸性球团矿的冶金性能比烧结矿差,但熔滴性能好,与高碱度烧结矿搭配能够形成合理的炉料结构。

(3) 大宝山矿还原性能较好,但熔滴指标相对较低;巴西矿的还原性能也比较好,最大压差数值较低,

透气性好,熔滴性能能更佳,故建议巴西矿与大宝山矿配合使用较为理想。

### 3 炉料结构的试验研究

根据单种炉料冶金性能比较,并结合入炉原料碱度及炉渣碱度应相对稳定这一原则,设计出9组炉料结构试验方案,如表5所示,炉料结构试验结果如表6所示。

表5 高炉炉料结构组成

试 样	炉料结构组成	矿种数	碱 度
1	80%烧结矿+10%巴西矿+10%大宝山矿	3	1.489
2	75%烧结矿+15%球团矿+5%巴西矿+5%大宝山矿	4	1.508
3	75%烧结矿+20%球团矿+5%大宝山矿	3	1.513
4	65%烧结矿+35%球团矿	2	1.506
5	75%烧结矿+10%球团矿+10%南非矿+5%大宝山矿	4	1.492
6	80%烧结矿+10%球团矿+8%大宝山矿+2%海南矿	4	1.479
7	75%烧结矿+15%球团矿+5%巴西矿+3%大宝山矿+2%海南矿	5	1.480
8	75%烧结矿+15%球团矿+5%巴西矿+5%海南矿	4	1.485
9	63%烧结矿+30%球团矿+5%南非矿+2%海南矿	4	1.503

表6 综合炉料熔滴性能试验结果

试 样	软熔性能/℃			熔滴落性能				
	$T_{10\%}$	$T_{40\%}$	$\Delta T_A$	$T_B/^\circ\text{C}$	$T_C/^\circ\text{C}$	$\Delta T_D/^\circ\text{C}$	$\Delta p_{20}/\text{Pa}$	$S/k\text{Pa}\cdot^\circ\text{C}$
1	1108	1333	225	1423	1436	13	$90\times 9.8$	5.10
2	1148	1284	136	1400	1421	21	$121\times 9.8$	14.61
3	1088	1222	134	1327	1430	103	$138\times 9.8$	88.83
4	1070	1180	110	1343	1432	89	$120\times 9.8$	61.05
5	1057	1180	123	1333	1435	102	$103\times 9.8$	52.98
6	1066	1199	133	1284	1390	106	$138\times 9.8$	91.41
7	1124	1272	148	1344	1404	60	$414\times 9.8$	214.03
8	1079	1198	119	1306	1400	94	$190\times 9.8$	128.97
9	1127	1273	146	1426	1435	9	$185\times 9.8$	11.91

从熔滴试验结果可以看出:

(1) 对于方案1、方案2、方案3和方案4,随着炉料中烧结矿比例的减少,球团矿比例的不断增加,软化区间变窄,方案4的软化区间最窄,为110℃;方案1和方案2的熔滴温度区间较窄,最大压差低,熔滴特性小,透气性较好,方案3和方案4的熔滴温度区间较宽,最大压差也高,熔滴性不好,透气性也较差。

(2) 对于方案5、方案6和方案7,方案7的熔滴温度区间最窄,但其最大压差数值较高,熔滴特征值也高,透气性较差。相比较方案5的炉料结构软熔温度区间和熔滴温度区间都较窄,熔滴性和透气性都较好。

(3) 当烧结矿碱度提高1.98时,方案9的炉料结构熔滴特性和透气性指标都较好,主要是由于熔滴性较好的球团矿比例的提高引起的。

(4) 方案2、方案7和方案8相比,炉料结构基本相同,但方案2的熔滴特性和透气性指标明显优于其他两种方案,说明在烧结矿比例一定的情况下,碱度不宜过高,否则炉料的软熔及熔滴性能都会劣化。

### 4 综合炉料结构成本分析

根据目前矿石市场价格和9种方案的吨铁矿耗,计算出冶炼吨铁的矿石成本,透气性指标和冶炼每吨

铁的矿石成本如表7所示。

从表7中可以看出,吨铁矿耗基本上都在1500~1650 kg之间,方案8的吨铁矿耗最多为1624 kg,方案9的吨铁矿耗最少为1538 kg;就吨铁原料成本而言,方案1的吨铁原料成本最少为951.6元/t,方案4的吨

铁原料成本最高为1135.6元/t,从原料成本和炉料的熔滴性综合分析,方案2和方案5的经济成本和熔滴性能均较好,是韶钢目前原料条件下较为合理的炉料结构方案。

表7 各种综合炉料吨铁成本

试 验	入炉品位/%	吨铁矿耗/kg·t <sup>-1</sup>	吨铁原料成本/元·t <sup>-1</sup>	熔滴特征值 S
1	58.86	1614	951.6	5.10
2	59.78	1589	1035.2	14.61
3	59.74	1590	1067.7	88.83
4	61.11	1555	1135.6	61.05
5	60.15	1579	1005	52.98
6	59.11	1607	1011.8	91.41
7	60.06	1582	1030.7	214.03
8	58.50	1624	1058	128.97
9	61.75	1538	1091.3	11.91

## 5 结论

(1) 从单种炉料的冶金性能来看,高碱度烧结矿具有良好的冶金性能,烧结矿碱度为  $R=1.8\sim 2.0$  的冶金性能指标较好。酸性球团矿的冶金性能比烧结矿差,但熔滴性能好,与高碱度烧结矿搭配能够形成合理的炉料结构。

(2) 在韶钢目前原料条件下,根据炉料结构试验结果分析,(70%~75%)烧结矿+(10%~15%)球团矿+(10%~15%)块矿的炉料结构比较合理,其中块矿为外矿(巴西矿或南非矿)和大宝山矿搭配。

(3) 根据韶钢目前原料条件下的吨铁原料成本和炉料熔滴性综合分析,方案2和方案5的经济成本和熔滴性能均较好,是韶钢目前原料条件下较为合理的炉料结构方案。

(4) 通过研究可以看出单种矿石冶金性能的好坏对整个炉料结构起着至关重要的作用。

## 参考文献

- 1 许满兴,张宗旺,冯根生.国外几种酸性炉料的质量分析.烧结球团,1998,23(6):6~9
- 2 胡宾生,杜鹤桂.高炉合理炉料结构的研究.钢铁,1991,10(4):40~44
- 3 叶匡吾.高炉炉料结构与精料.烧结球团,2001,26(3):6~7
- 4 周取定,王筱留,许满兴.高炉炉料结构合理化的探讨.烧结球团,1983,8(4):5~13
- 5 Guderius H W, Özcan K. 烧结矿和球团矿的还原性、软化性和熔滴化行为之间的关系.烧结球团,1984,9(6):116~122
- 6 Sterneland J, Andersson M A T, Jönsson P G. Comparison of iron ore reduction in experimental blast furnace and laboratory scale simulation of blast furnace process. Ironmaking and steelmaking, 2003, 30:313~327

# 高炉操作线模型的动态诊断

孟海平 左海滨 张建良 国宏伟

(北京科技大学)

**摘 要:** 结合济钢 1 号高炉的生产数据,利用里斯特操作线理论,通过动态处理,计算出操作点各个因素的影响大小。同时找出高炉正常运行时这些因素的适用范围,建立高炉控制模型,给高炉操作人员在高炉操作参数控制上提供帮助。

**关键词:** 高炉 里斯特操作线 控制模型 动态处理

## Dynamical Diagnostic Model of Blast Furnace Operational Line

Meng Haiping Zuo Haibin Zhang Jianliang Guo Hongwei

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Utilizing Rist theory and dynamical diagnosis, and combining with productive data of JISCO's No.1 blast furnace, we can calculate every factor which affect the RIST operational line. At the same time, by finding the applicable range of each factor, we can build BF control model and offer support to BF operators when they are producing iron.

**Keywords:** blast furnace Rist operational line control model dynamical diagnosis

## 1 引言

1964 年, A. Rist 教授提出高炉操作线能分析高炉冶炼过程,可以定量描述各个冶炼参数的关系和体现各个操作因素对高炉炼铁能耗的影响。但是,操作线的应用却局限于离线进行,而不能进行在线诊断。为此,本文作者通过对数据进行动态处理和线性回归,解决操作线不能在线运行的局限,同时分析各个因素对操作线的影响大小<sup>[1,2]</sup>,指导高炉操作。

## 2 数据动态处理的原理及应用

有些数据本身随时间的变化波动很大,但是经过处理后却呈现一定的变化趋势。对于高炉操作中的某些参数,我们可以采用移动平均的方法进行处理,从中找出变化规律<sup>[3]</sup>。

对于某个参数,假设一段时间内输入了  $m$  个数据,按照移动平均的方法,第一次用  $(x_1, x_2, \dots, x_m)$  计算平均值,第二次用  $(x_2, x_3, \dots, x_{m+1})$  计算平均值,以此类推,就能得到许多平均值,将这些值连成线段来表示数据的变化趋势,比用原始数据更加准确,即:

$$y_1 = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_m}{m}, \dots, y_i = \frac{x_i + x_{i+1} + \dots + x_{i+m}}{m}$$

我们应用济钢 1 号高炉八月份喷煤的生产数据,

进行动态处理后,画出其随时间的变化曲线如图 1 所示。

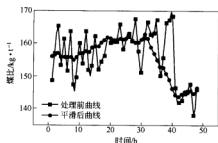


图 1 煤比随时间变化曲线图

## 3 基于移动平均法的高炉操作线的动态处理

### 3.1 高炉操作线主要影响因素的动态分析

纵观操作线,可以看出,操作线主要体现了炉顶状态的 A 点、风口前燃料燃烧起始点的 E 点、少量合金元素被还原的 U 点、高温区热平衡的 V 点。以下通过对这四个点进行动态处理,我们来确定影响操作线的主要操作参数:

(1) 炉顶状态 A 点

$$y_A = \frac{(A_g \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0.3 + A_g \times \text{FeO}_g \times 0.222) \times 56}{A_g \times \text{Fe}_g}$$

这里我们采用济钢1号高炉所采集的数据。通过对原料成分及用量进行移动平均处理,我们得到某段时间内原料的平均成分及用量。计算出  $y_A$  并进行线性回归,可以直观地看到原料的波动情况。图2为一周内  $y_A$  的变化情况。

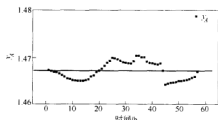


图2  $y_A$  随时间变化曲线图

由图可见,原料的波动比较小,成分比较稳定。而且,  $y_A$  的值基本上在 1.465 附近,这也说明矿石中氧化铁的含量较高。

(2) 风口前燃料燃烧起始点 E 和合金元素还原点 U:

$$y_E = y_{H_1} + y_i + y_b, y_U = y_{H_1} + y_i$$

式中  $y_{H_1}, y_i, y_b$ ——分别为炉料和喷吹燃料带入的氢还原铁矿石夺取的氧,少量元素还原夺取氧,风口前 C 氧化夺取氧。

对济钢1号高炉某几天的数据进行动态分析,得到图3—图5。

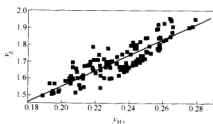


图3  $y_E$ — $y_U$  变化图

我们知道,  $y_i$  是由生铁成分决定的,  $y_{H_1}$  是由原燃料中的氢含量、鼓风水中氢的含量决定的,  $y_b$  是由风量、

鼓风含氧量决定的。通过对三个图对比分析看到,与  $y_E$  有关的主要因素为燃料中氢含量、风量、鼓风湿度、鼓风含氧量、焦比和煤比。另外,  $U$  点主要由生铁成分决定,当原燃料成分变化不大、生铁成分变化不大的情况下,  $y_U$  是定值。

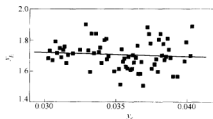


图4  $y_E$ — $y_U$  变化图

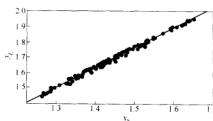


图5  $y_E$ — $y_b$  变化图

(3) 高温区热平衡点 V。  $y_V$  由高温区热平衡确定:

$$y_b \times q_b = y_d \times q_d + Q, y_V = Q/q_d$$

式中  $y_b \times q_b$ ——冶炼1 kg 原子 Fe 消耗的 C 原子在风口前燃烧放出的有效热量;

$y_d \times q_d$ ——浮氏体直接还原耗热;

$Q$ ——其他原子耗热。

碳原子在风口前燃烧放出的有效热量主要包括两部分,一部分为碳素在风口前燃烧放出的热量,另一部分为鼓风带入的有效热量<sup>[4]</sup>。前者通过分析知与焦比、煤比、生铁成分及熔剂量和流量等因素有关,后者主要与风湿有关系。同时,由热量平衡、物料平衡分析知,  $y_V$  由直接还原度、风量、风湿、鼓风湿度、焦比、煤比等因素决定。我们对济钢1号高炉的生产数据进行分析、计算,描绘出  $y_V$  与诸因素的关系图。现列出部分生产数据如表1所示。

表1 济钢1号高炉部分生产数据

时 间	$y_V$	风量/ $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$	风湿/ $^{\circ}\text{C}$	鼓风湿度	日均焦炭消耗量/t	日均煤粉消耗量/t
1	0.6233	1187.36	1117.43	0.0201	1690.18	692.62
2	0.6815	1260.79	1119.20	0.02	1689.53	697.15
3	0.5448	1108.89	1120.92	0.0199	1689.76	700.96

同时,为了便于分析,我们对  $y_V$  和个别因素的关系做出关系图,如图6和图7所示。

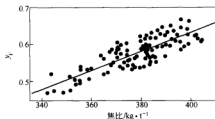


图6  $y_V$ —焦比图

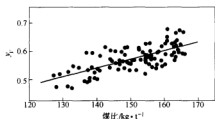


图7  $y_V$ —煤比图

从关系图和相关计算中看到,  $y_V$  和直接还原度是负相关关系,和风量、焦比、煤比是正相关关系。同时,通过观察,我们能得出,  $y_V$  的最佳范围是 0.5~0.65, 焦比在 350~400 kg/t 之间,煤比在 130~165 kg/t 之间。当然也能估计出风量、风温直接还原度的最佳范围。

通过对 A、E、U、V 四点的计算与分析,我们很容易能找到影响操作线的主要因素,进而分析各个因素的适用范围,对高炉操作进行补充。

### 3.2 节焦潜力的动态计算

高炉内的反应基本上是在 Fe、O、C 三种元素间进行的。高炉内的反应过程,就是来自上述三方面的氧原子与碳原子结合,以 CO 和 CO<sub>2</sub> 的形式转入煤气中的过程。Rist 操作线的一个主要功能就是,它能够显示出高炉的节焦潜力及其各个因素对焦比的影响。我们对济钢 1 号高炉的多个数据进行了动态计算和统计,计算出实际焦比和节焦潜力,画出图如图8和图9所示。

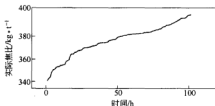


图8 焦比—时间图

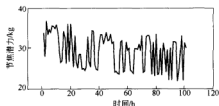


图9 节焦潜力—时间图

观察实际焦比和节焦潜力随时间的变化图,我们得到  $|K_{理} - K_{实}| \in (20, 40)$ 。因此,对于济钢 1 号高炉而言,每冶炼 1 t 生铁,可以节约焦炭超过 20 kg。至于节约的途径,还得从影响焦比的因素入手,利用热量平衡,分析它们对焦比的影响大小,进而采取一系列操作措施,让能量利用和节焦潜力达到一个最优的范围。

## 4 结论——Rist 图是可以用来进行中长期判断的

本文通过对 Rist 操作线各个因素相互关系间的分析,可以得到以下结论:

(1) Rist 操作线能够在简单的直角坐标系中把焦比、生铁成分、煤气成分、直接还原度、炉身工作状态、矿石氧化度之间复杂的相互关系表示出来,并概括为简单的数学关系,从中既可寻找进一步降低焦比的方向,又可看出可控潜力的余量。

(2) 通过对操作线每一个操作点进行分析,我们能够获得影响操作线的主要控制因素,然后对这些点进行动态分析和线性回归,得到这些可控因素的最佳变化范围。

(3) 对于随时间时刻变化的因素,通过对其数据进行动态分析,选取合适的步长,我们可以很明显地看到一段时间内它的总的变化趋势。

然而,这些因素范围的确立,是需要通过对大量的生产数据进行分析而得到的,这也就给我们指出,Rist 操作线本身是用来进行中长期判断的,而不能进行短期判断。而且,Rist 操作线只能进行诊断,而不能进行预测<sup>[5]</sup>。

## 参考文献

- 黄典冰,杨天钧,孔令坛.炼铁过程操作线图.金属学报,2000,2(2):145~146
- 曹军,沙永志,王凤岐,等.富氧大喷煤高炉操作线研究.钢铁研究学报,1999,5(11):1~5
- 林洪祥.动态测试数据处理.北京:北京理工大学出版社,1995
- 董一斌,全春柱,魏升明,等.高炉生产知识问答.北京:冶金工业出版社,1991
- 周传典.高炉炼铁生产技术手册.北京:冶金工业出版社,2002



# 马钢3号高炉上部调剂的实践及分析

彭 鹏<sup>1,2</sup> 吴胜利<sup>1</sup> 陈 辉<sup>1</sup> 刘培骁<sup>1</sup> 呼晓明<sup>1</sup>

(1 北京科技大学 2 马鞍山钢铁股份有限公司)

**摘 要:** 采用“边缘流指数”和“中心流指数”,分析了马钢3号高炉上部煤气流的分布特点,找出了炉况欠佳的原因。运用布矿和布焦的倾角加权平均值的差值(即“角差”)作为考察装料制度的参数,进行了上部调剂制度的调整实践,通过适度发展边缘煤气流,使炉况转好,取得了利用系数 $2.79 \text{ t}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和燃料比 $508 \text{ kg}/\text{t}$ 的满意效果。

**关键词:** 高炉 上部调剂 煤气流

## Practice and Analysis of Burden Conditioning of No.3 BF at Ma Steel

Peng Peng<sup>1,2</sup> Wu Shengli<sup>1</sup> Chen Hui<sup>1</sup> Liu Peixiao<sup>1</sup> Hu Xiaoming<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Ma'anshan Iron and Steel Co., Ltd.)

**Abstract:** By using two parameters of 'peripheral gas flow index' and 'central gas flow index', the characteristics of gas distribution of No.3 BF are analyzed and the reasons are found out of adverse furnace condition. On basis of difference in weighted mean angle of charging ore and coke (i.e. angle difference), herein which is looked on as one of evaluating parameters of charging system, burden conditioning is adjusted through properly developing the peripheral gas flow. As a result, regular working of BF is obtained with the satisfying productivity  $\text{WV of } 2.79 \text{ t}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  and fuel ratio of  $508 \text{ kg}/\text{t}$ .

**Keywords:** blast furnace burden conditioning gas flow

## 1 引言

马钢第二炼铁总厂3号高炉是马钢历史上第一座 $1000 \text{ m}^3$ 高炉,于2004年4月28日开炉投产。它有两个铁口(铁口夹角 $160^\circ$ ),18个风口,不设渣口,采用 $2600(\text{m}^3/\text{min})$ 的轴流离心式风机、干式布袋除尘和西冶的串罐式无料钟炉顶等新技术。

每座高炉都有自身的特点,其成熟的操作制度须在长期实践中不断摸索<sup>[1]</sup>。马钢3号高炉上部调剂制度沿用了马钢 $2500 \text{ m}^3$ 高炉成功经验,采用压制边缘,发展中心,保持中心一道气流的操作思路。虽然在开炉的初期取得一定的成功,但在2004年底炉况失常后,一直处于顺行欠佳状态。为了克服这一难题,在分析原布料模式下煤气流分布和炉况特点后,对高炉布料模式进行调整,并在实践中不断修正,取得明显的生产效果。

本文结合马钢3号高炉的冶炼实践,分析上部调剂制度对煤气流分布以及炉况的影响规律,探讨适合马钢3号高炉的上部调剂制度。

## 2 上部煤气流分布特点及分析

马钢3号高炉在开炉时进行了炉料轨迹测定和布料实验,根据实验结果确定了8个档位,其具体参数如表1所示。出于提高煤气利用率等的目的,根据马钢 $2500 \text{ m}^3$ 高炉的成功经验,采用了发展中心的操作思路。例如:正常生产时采用的布料模式是 $\text{C}_{25\%}^{\text{O}_{25\%}}$ ,在恢复炉况时采用 $\text{C}_{25\%}^{\text{O}_{25\%}}$ 和 $\text{C}_{25\%}^{\text{O}_{25\%}}$ 的布料模式。这几种布料模式都有比较大的正角差(即矿石加权平均布料倾角和焦炭加权平均布料倾角之差),分别是 $3.88^\circ$ 、 $2.83^\circ$ 、 $1.50^\circ$ ,这种比较大角差的布料模式将利于形成典型的“V”型料面,“V”型料面在靠近炉墙具有一定宽度的平台和滚动形成的中心漏斗,粒度大的矿石和焦炭容易滚向中心<sup>[2]</sup>。从炉顶摄像可看出炉顶中心大片区域很亮,中心气流强劲。由于炉顶温度高,被迫提前放料,提尺后却发现已经亏料,这说明料面平台很窄,中心漏斗太深,炉料滚动程度明显,导致布料作用失常。

表1 高炉无料钟炉顶设备参数、布料档位及方位角

项 目	溜槽长度/m	旋转速度/(r·min <sup>-1</sup> )	倾动速度/(°·s <sup>-1</sup> )	倾角范围/(°)	最大倾角/(°)	正常炉顶温度/℃		
参 数	2.6	3~8	0~1.6	2~53	75	100~250		
料线<2.5 m	档 位	8	7	6	5	4	3	2
	角度/(°)	40	38	35.5	33	30	25	19

在此状况下,3号高炉从2005年1月起,炉况不顺的状态长达8个月,先后曾按炉缸堆积、炉身结厚的思路进行恢复,但没有进展。高炉表现为:风压波动很大,压差偏高,风量稳不住;煤气流变化较大,尤其边缘煤气流波动剧烈,不易控制;崩滑料频繁,仅一季度就多达137次,多次烧坏风口,多次产生边缘管道而导致炉凉;难以接受高风量、高煤比及富氧;炉墙砌砖剥落,经计算容积增加了13%,高炉操作炉型发生了很大变化,特别是炉身、炉腹角的变化较大。

在生产中马钢使用“边缘流指数”和“中心流指数”来评价边缘煤气流和中心煤气流的相对强弱。所谓“边缘流指数”是指十字测温的边缘四点平均温度与炉顶温度的比值;“中心流指数”指十字测温的中心一环四点和中心共五点温度之和与炉顶温度的比值<sup>[3]</sup>。图1给出了当时“边缘流指数”和“中心流指数”的状况。由图1可见,高炉的边缘气流相当弱,而中心气流十分强劲。这一点从这8个月的数据统计出的炉顶十字测温的曲线图亦可看出(图2),边缘温度只有50℃,而中心高达460℃。

3号高炉自炉喉钢砖以下均使用光面冷却壁,共分16段。表2给出了当时高炉炉体温度数据。由此可见,炉体温度不仅偏低,炉腰和炉身温度只有33~55℃,而且其极差(指同一环炉墙上6个测温点的最大温度与最小温度之差)大,有34~49℃,几乎和本身温度一样高。在日常操作中常会发现炉身、炉腰的某点温度突然升近60℃,后又迅速恢复,波动大且频繁,这些现象均说明边缘气流波动剧烈,局部有管道行程。

表2 调整前高炉炉体温度状况统计表

部 位	月 份	1	2	3	4	5	6	7	8
	温度	45	47	50	50	64	45	51	55
炉身/℃	极差	38	42	42	48	42	41	49	42
	温度	40	38	35	33	50	40	56	55
炉腰/℃	极差	40	37	37	36	34	42	38	48

### 3 合理上部调剂方法探讨

通过以上高炉煤气流分布状况的分析,转变操作观念,采取适度发展边缘煤气流,兼顾中心,保持两道煤气流的操作思路。

首先,将布料模式改为同档位布料( $C_{30}O_{30} \rightarrow C_{30}O_{30} - C_{20}O_{20}$ ),其角差为0(见表3),并逐步提料线

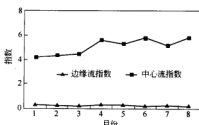


图1 调整前高炉的边缘流、中心流指数状况

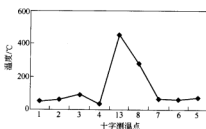


图2 调整前高炉平均的十字测温曲线

通过对当时高炉上部煤气流分布的分析,可以认识到:炉况顺行状况不好的根本原因,主要在于煤气流的不合理分布。原来认为高炉边缘煤气流波动剧烈,故一直采取压制边缘的措施是不适宜的,事实上由于高炉的边缘煤气流过度压制,煤气流没有出路而间歇性爆发,使得边缘稳定性很差,影响了炉况的稳定。

(1.6 m→1.1 m),另外将原长400 mm的风口换成330 mm的短风口。在发展边缘煤气流的措施下,“边缘流指数”从0.20增至0.71,炉顶十字测温的边缘温度上升,中心温度降低,炉喉温度升高,炉顶温度下降。其结果表现为下料顺畅,高炉可接受的风量上升,矿批增大,煤气利用率升高,炉缸物理热稳步上升,焦炭负荷加重。

表3 3号高炉煤气流分布调剂措施及效果的数据统计表

时 间	布料模式	角差 (°)	料线 /m	焦炭负荷 (t/t)	风 量 (m³/min)	矿批/t	炉底温度 /℃	炉喉温度 /℃	十字测温/℃		煤气利用率 /%	CO <sub>2</sub> /%
									边缘温度	中心温度		
5日	C <sub>25</sub> O <sub>25</sub>	1.50	1.6	2.8	1600	12	265	166	60	420	42.60	18.30
5~12日	C <sub>25</sub> O <sub>25</sub>	0.00	1.1	2.8	1900	16	258	258	162	280	42.20	17.80
13~22日	C <sub>25</sub> O <sub>25</sub>	0.00	1.1	3.9	2000	20	241	278	174	238	43.83	18.80
23~30日	C <sub>25</sub> O <sub>25</sub>	0.54	1.1	4.3	2000	22	221	280	158	283	43.28	18.28
10月	C <sub>25</sub> O <sub>25</sub>	0.68	1.2	5.0	2050	23	218	243	163	371	45.03	20.00
11月	C <sub>25</sub> O <sub>25</sub>	0.61	1.2	5.0	2050	23	224	233	150	375	45.31	20.2

9月下旬高炉风量基本稳定在2000(m³/min),焦炭负荷稳步加至4.3。此时,为了适当加强中心气流,改布料模式为C<sub>25</sub>O<sub>25</sub>,略增矿石布料角。到9月底高炉产量已达到了2600(t/d),焦比降至338(kg/t),煤比达到了135(kg/t),崩滑料现象基本消失,高炉达到了较为顺行的水平。其次,考虑到随高炉冶炼强度提高而炉顶煤气流速会增加,到一定程度后炉料堆角会降低,使料面平缓化,炉料滚动减弱使料面中心粒度减小<sup>[4]</sup>,此时在高炉上部调剂时应注意增强中心煤气流,压制边缘煤气流,以使煤气流分布稳定以及改善煤气利用率。因此,在10月份高炉风量加全,矿批增至23 t/批后,将矿石布料圈数增至正常的8圈,焦炭也增加了一圈,布料角差稍有增加,同时降料线100 mm,使边缘煤气有所抑制,以适应高炉强化的需要。到11月份后又将焦炭布料档位增为四档,采用C<sub>25</sub>O<sub>25</sub>的模式,焦炭向中心增加一档,这种低角差多档布料矩阵的料面是典型的“M”型,矿、焦平台的宽度和档位宽度吻合得比较一致,使炉顶煤气流的分布稳定性加强,不易受干扰,有利于高炉煤气利用率的提高以及有助于高炉冶炼的强化<sup>[5]</sup>。事实上,高炉顺行状况继续得到改善,高炉操作指标进一步变好。

图3给出了调整前后“边缘流指数”和“中心流指数”的变化状况。由图3可见,为了解决调整前高炉边缘煤气流严重不足的问题,调整前期的幅度较大,即下的是“猛烈”;待炉况逐渐顺行,风量、矿批逐渐增大后,再开始兼顾中心气流的发展,在强化期逐步形成合适且稳定的“边缘流指数”和“中心流指数”配置。从图4可看出,高炉边缘放开后,炉体温度有所增加,且温度极差分别降低了13℃和19℃,说明高炉边缘煤气流速度发展后提高了周向煤气流分布的均匀性和稳定性。

图5为高炉在11月份的十字测温形状图,边缘和中心温度相应地比调整前变化了近100℃,形成了中心略强的两股气流通道的合理煤气流分布状态。

经过上述调整,高炉的经济技术指标得到明显改善(表4)。到11月份高炉稳定顺行状况良好,慢风率降至1.4%,利用系数达到2.79 t/(m³·d),燃料比达到508 kg/t的相当高水平。

纵观马钢3号高炉的上部调剂制度的调整过程,说明每座高炉有其自身的特点,不可照搬其他高炉的所谓成功经验,要根据自身情况进行具体分析,及时转变操作观念。

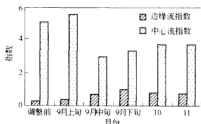


图3 高炉上部调剂方法调整前后的边缘流和中心流指数变化

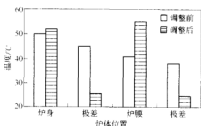


图4 调整前后的高炉炉体温度比较

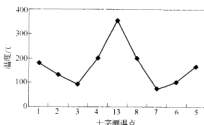


图5 调整后的十字测温曲线图

表4 2005年3号高炉的经济技术指标统计表

时间	利用系数 $t/(m^3 \cdot d)^{-1}$	焦比 $\Delta kg \cdot t^{-1}$	焦丁比 $\Delta kg \cdot t^{-1}$	煤比 $\Delta kg \cdot t^{-1}$	富氧率 /%	风温 $^{\circ}C$	崩料 /次	休风率 /%	慢风率 /%
1~8月	1.546	464	30	54	0.23	810	281	3.10	76.32
9月	1.983	387	31	100	0.92	978	14	2.55	36.94
10月	2.585	321	23	152	2.48	1095	9	1.28	4.66
11月	2.790	327	21	160	2.59	1101	7	0.34	1.40

对于马钢3号高炉而言,在调整实践中逐渐把握了其冶炼特点,摸索出“适度发展边缘,保证中心,保持两道煤气流”的上部调剂制度,装料制度的具体操作方法是:(1)当炉况顺行状况不佳时可采用两档零角差的布料模式,如  $C_{23}^{25}O_{23}^{25}$  或  $C_{25}^{25}O_{23}^{25}$ ,这有助于恢复炉况顺行;(2)在正常生产时可采用多档小角差的布料模式,  $C_{25}^{25}O_{23}^{25}$ ,适度发展边缘,保证中心,保持两道气流的合理配置,有利于高炉强化。另外,当高炉十字测温的边缘温度在  $160^{\circ}C$ ,中心保持在  $380^{\circ}C$ ,边缘流指数在 0.75,中心流指数在 3.7 的水平时,高炉的煤气流分布较为适宜。

#### 4 结论

(1) 对于新开炉高炉而言,当操作炉型变化后,涉及煤气流分布的操作制度要及时调整。

(2) 高炉采用“边缘流指数”和“中心流指数”来评价炉内煤气流的分布是有效的,而布矿和布焦倾角加

权平均值的差值(即“角差”)是考察装料制度的重要参数。

(3) 马钢3号高炉宜采用适度发展边缘,保证中心,保持两道煤气流的操作方针,在顺行欠佳时可用两档零角差的布料模式,而正常生产时采用多档小角差的布料模式是可行的。

#### 参考文献

- 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分). 北京:冶金工业出版社,2000: 212~254
- 王平,林李全,周莉英. 串罐无钟炉顶布料分布控制技术与实践. 钢铁,2005,44(1):13~15
- 刘云彰. 高炉布料规律,第3版. 北京:冶金工业出版社,2005: 124~149
- 王平. 串罐无钟炉顶流轨迹与宽度测定及其分析. 钢铁,2003, 38(3):8~12
- 熊良勇. 无料钟炉顶布料实践及分析. 钢铁,2004,39(7):12~15

# 高炉高富氧操作煤气压力降模拟研究

孟祥龙 高 斌 杜守涛 程旺生

(北京科技大学)

**摘 要:** 高炉冶炼过程顺行是关键。为实现强化冶炼, 首先应保证高炉有适当的压力降, 富氧是降低压力降的途径之一。为此分析高富氧操作条件对冶炼过程产生的主要影响, 包括煤气量、煤气流速变化, 以及对高炉内部煤气压力降产生的影响。同时, 尝试对高炉内部煤气流场进行模拟计算, 得到高炉内部煤气压力降分布。

**关键词:** 煤气 压力场 富氧 模拟

## Study on Gas Pressure Drop under Higher Oxygen Enrichment in BF

Meng Xianglong Gao Bin Du Shoutao Cheng Wangsheng

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Regular performance is the key to blast furnace process. To achieve strengthening smelting, proper gas pressure drop is necessary, and oxygen enrichment operation is one of way to reduce pressure drop. For this reason, the effects of higher oxygen enrichment on smelting process are analyzed, including the change of gas quantity, flow velocity and pressure drop in BF. Meanwhile the gas pressure field is obtained by simulating flow field in BF.

**Keywords:** gas pressure field oxygen enrichment simulation

### 1 引言

高炉生产过程中, 炉况顺行是首要问题, 即保证煤气和炉料在炉内运动均匀和稳定, 并取得较好的能量利用<sup>[1]</sup>。保证炉况顺行, 炉内煤气流的合理分布以及合理的煤气压力降是关键。近年来, 高炉有效容积利用系数逐年提高, 冶炼过程进一步强化。冶炼强化使单位时间煤气量增加, 煤气流速提高, 给高炉冶炼过程顺行带来困难。为此, 冶炼工作者采取了多种措施, 以解决强化给冶炼过程带来的困难, 保证炉料的顺利下降和煤气流的顺利上行, 采用高富氧就是方法之一。为此, 作者对高富氧条件下, 富氧率对高炉的影响以及高炉内压力降变化进行分析和定量计算, 为高炉冶炼过程提供参考。

### 2 富氧条件下高炉内煤气流的变化

富氧鼓风是往高炉鼓风中加入工业氧, 使鼓风中氧含量超过大气含氧量, 其目的是提高冶炼强度以增加高炉产量。西方不少国家至今已有大部分高炉采用了富氧技术<sup>[2]</sup>。

随着鼓风中氧浓度的增加, 氮浓度降低, 燃烧 1 kg 碳所需风量减少, 相应的风口前燃烧产生的煤气量也减少, 而煤气中的 CO 含量增加, 氮量减少。假设碳燃

烧所需氧量一定, 那么富氧率变大将引起煤气量减少, 进而影响煤气流速。

#### 2.1 富氧引起炉缸煤气量的变化

根据富氧率的定义, 有:

$$\text{富氧率} = \left[ \frac{Q_{R_0}(0.21 + 0.29B_f) + Q_{R_1}B}{Q_{R_0} + Q_{R_1}} - 0.21 \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中  $Q_{R_0}$ ——鼓风量,  $\text{m}^3/\text{min}$ ;

$Q_{R_1}$ ——鼓氧量,  $\text{m}^3/\text{min}$ ;

$B_f$ ——鼓风湿度;

$B$ ——工业氧纯度。

设富氧率为 0% 时, 鼓风量为  $Q_{R_0}(\text{m}^3/\text{min})$ , 炉缸内煤气流速为  $v_0(\text{m/s})$ ; 富氧率为  $x\%$  时, 鼓风量为  $Q_{R_1}(\text{m}^3/\text{min})$ , 鼓氧量为  $Q_{R_2}(\text{m}^3/\text{min})$ , 炉缸内煤气流速为  $v_x(\text{m/s})$ ; 不考虑鼓风湿度, 工业氧纯度为 100%, 有:

$$x\% = \left[ \frac{Q_{R_1} \times 0.21 + Q_{R_2}}{Q_{R_0} + Q_{R_1}} - 0.21 \right] \times 100\% \quad (2)$$

另外根据氧平衡有:

$$Q_{R_0} \times 0.21 + Q_{R_2} = Q_{R_0} \times 0.21 \quad (3)$$

联立式(2)、式(3), 有:

$$Q_{R_1} = \frac{0.21}{0.79} \times \left( \frac{1}{x\% + 0.21} - 1 \right) \times Q_{R_0}$$

$$= \frac{0.21}{0.79} \times \frac{0.79 - x\%}{x\% + 0.21} \times Q_{\text{Rd0}} \quad (4)$$

利用式(4)可以方便得出富氧率为  $x\%$  后炉缸煤气量与富氧之前炉缸煤气量之间的关系。

## 2.2 富氧引起炉缸煤气流速的变化

炉缸产生的煤气量发生变化后,必然会引起煤气流速的变化,假设富氧  $x\%$  时的煤气流速为  $v_x$ ,则有:

$$v_x = \frac{Q_{\text{Rd0}} \frac{T_{\text{R}} + 273}{60 \frac{T_{\text{R}} + 273}{S_{\text{R}} \epsilon}}}{S_{\text{R}} \epsilon} \quad (5)$$

式中  $T_{\text{R}}$ ——炉缸理论燃烧温度,℃;

$T_{\text{R}}$ ——热风温度,℃;

$S_{\text{R}}$ ——炉缸截面积,  $\text{m}^2$ ;

$\epsilon$ ——炉缸内炉料平均空隙率。

联立式(4)、式(5),有:

$$v_x = \frac{0.21}{0.79} \left( \frac{1}{x\% + 0.21} - 1 \right) Q_{\text{Rd0}} \frac{T_{\text{R}} + 273}{T_{\text{R}} + 273} \frac{1}{60 S_{\text{R}} \epsilon} \quad (6)$$

或者:

$$v_x = \frac{0.21}{0.79} \frac{0.79 - x\%}{x\% + 0.21} Q_{\text{Rd0}} \frac{T_{\text{R}} + 273}{T_{\text{R}} + 273} \frac{1}{60 S_{\text{R}} \epsilon} \quad (7)$$

式(6)和式(7)可以表示富氧率  $x\%$  和炉缸煤气流速  $v_x$  的关系。可以看出富氧率增大,煤气流速减小,其根本原因是富氧造成鼓风量的减少。

## 3 富氧对高炉内压力场的影响

在高炉生产过程中,炉况稳定是首要问题。炉况稳定和众多因素相关,其中一点就是炉料下降是否顺利和均匀,而顺行又是和炉内煤气流的合理分布以及煤气流压力场密切联系,炉料的下降运动是炉料重力和煤气流的压力场共同作用的结果。因此,需要对高炉内煤气流分布,以及压力场和压力降情况进行相对准确的预测和分析。

### 3.1 使用 Fluent 软件模拟高炉内煤气流

使用 Fluent 软件对高炉内部压力场进行模拟,通过对压力场模型的分析,得出影响压力场的可能因素,进而定量分析这些影响因素影响压力场的效果<sup>[4]</sup>。

使用 Fluent 需要如下假设:

(1) 将高炉内部处理为二维轴对称模型。

(2) 高炉内部气体为不可压缩流体,为二维稳态流动。

Fluent 模拟步骤为:

(1) 确定几何形状,生成计算网格。高炉尺寸来自生产现场数据。

(2) 选择求解器。这里我们选择 2D 求解器。

(3) 选择求解方程。这里我们选择湍流无化学反应的多孔介质传热模型。

(4) 确定材料的物性特性。

(5) 确定边界类型和边界条件。

(6) 流场初始化以及求解计算。

### 3.2 高炉内压力场及其分布

为了控制煤气分布与软熔带形状,通常在径向装不同厚度和透气性的炉料<sup>[3]</sup>。高炉内煤气压力场情况因炉料分布不均匀和软熔带的形状位置变化而复杂多变,而且压力场和温度场相互影响,相互制约,相互促进,因此考虑某一因素影响的时候在假定其他因素不变(实际中变动任一条件肯定要引起其他条件的变化)的情况下,可以看出某一因素对压力场单独影响的程度。

煤气进入高炉,从软熔带下部开始考虑,由风量  $4435 \text{ m}^3/\text{min}$ ,产铁  $6045 \text{ t/d}$  可得吨铁风量  $1056.48 \text{ m}^3/\text{t}$ ,再由炉缸尺寸和温度修正,滴落带平均孔隙率取  $0.156$ ,可得炉缸平均煤气流速为  $8 \text{ m/s}$ (表 1、表 2)。

表 1 基准条件

每层炉料/m		块状带/m	软熔带/m		滴落带/m	入口处煤气流	
矿层厚度	焦层厚度	高度	高度	厚度	高度	压力/Pa	流速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0.36	0.24	11.7(中心)	9.8	2	11.2(中心)	378000	8

注:炉顶煤气压力为  $210 \text{ kPa}$ 。

表 2 计算的压力降结果

总压降/ $\Delta \text{MPa}$	块状带压降/ $\Delta \text{MPa}$				软熔带压降/ $\Delta \text{MPa}$				滴落带压降/ $\Delta \text{MPa}$			
0.168	中心	%	边缘	%	中心	%	边缘	%	中心	%	边缘	%
	0.030	17.86	0.116	69.05	0.045	26.79	0.032	19.05	0.093	55.36	0.020	11.90

调整各处阻力系数,使用 Fluent 模拟高炉内压力场,可得如图 1 所示的高炉内各处压力情况。

从图中可以看出:

(1) 炉内压力降主要集中在中下部分,从软熔带

顶部到炉底的压力降占总压力降 80% 以上,其中软熔带高度方向压降占总压降 70% 左右,厚度方向压降占总压降 25% 左右。软熔带压降比例很大,是煤气压力损失的重要区域。

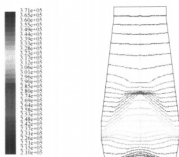


图1 高炉内压力场示意图

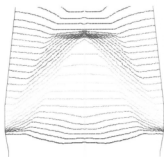


图2 软熔带压力场示意图

(2) 大部分区域等压线和炉体垂直, 软熔带区域等压线与炉体有一定角度, 和软熔带形状相适应, 煤气从高炉底部延高度方向上升, 流经软熔带时沿着垂直于软熔带表面的方向向上流动, 到达块状带内又重新沿着高度方向上升。

图2为软熔带区域压力场的放大, 可以看出等压线的详细分布情况。

### 3.3 富氧对炉内压力场的影响

如前面所述, 假设碳燃烧所需氧量一定, 那么富氧率变大将引起煤气量减少, 进而影响煤气流速, 使炉内压力场产生变化。利用 Fluent 改变初始炉缸煤气流速, 得到一系列炉内压力场情况(表3), 将数据用最小二乘法进行一元回归, 可得流速与各处压力值关系公式。

表3 炉缸煤气流速对炉内各处压力影响

炉缸煤气流速 /m·s <sup>-1</sup>	高度方向总 压力降/MPa	块状带中心 压降/MPa	块状带边缘 压降/MPa	软熔带中心 压降/MPa	软熔带边缘 压降/MPa	滴落带中心 压降/MPa	滴落带边缘 压降/MPa
6	0.096	0.017	0.066	0.028	0.019	0.051	0.011
7	0.129	0.023	0.089	0.036	0.025	0.07	0.015
8	0.168	0.03	0.116	0.045	0.032	0.093	0.02
9	0.211	0.038	0.146	0.059	0.04	0.114	0.025
10	0.259	0.047	0.179	0.07	0.049	0.142	0.031

在式(7)中已得出煤气流速  $v_g$ , 由图3~图8可以看出, 煤气流速在6~10 m/s之内变动时, 各处压力降均近似为线性变化。因此富氧率与各处压力降关系可以表示为:

$$\Delta p_i = k_i \times \left( \frac{1}{x\% + 0.21} - 1 \right) + b_i \quad (8)$$

式中,  $i$  代表某处压力降, 随所取位置不同,  $k$  值和  $b$  值是不同的, 但当位置一定时, 其他工况不变化的情况下,  $k$  和  $b$  值也一定, 此时压力降和富氧率呈反比关系。

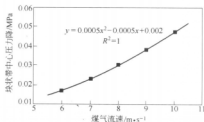


图3 炉缸煤气流速与块状带中心压力关系

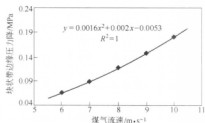


图4 炉缸煤气流速与块状带边缘压力关系

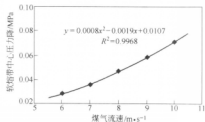


图5 炉缸煤气流速与软熔带中心压力关系

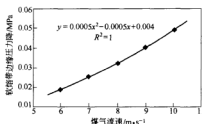


图6 炉缸煤气流速与软熔带边缘压力关系

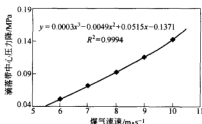


图7 炉缸煤气流速与滴落带中心压力关系

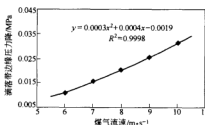


图8 炉缸煤气流速与滴落带边缘压力关系

另外,值得注意的是,富氧操作常常是与喷煤操作相结合的,在高炉过程中,喷煤同富氧一样,是通过直接影响煤气量进而影响煤气流速来间接地影响到煤气的压力分布。喷煤后由于碳元素的增多而造成煤气量变大,而从前面的分析已经知道煤气量与炉内各处压力降成正比关系,因此得出喷煤的效果是使高炉内部煤气流压力降增大,也就是压力降与喷煤量呈反比关系。这也体现了富氧操作与喷煤操作互相补给,互相配合,互相制约,共同保证高炉的顺行和冶炼强度的增大。

#### 4 结论

本文通过对高炉内部煤气压力场的模拟和计算,重点分析富氧条件下的压力场变化情况,得出以下结论:

- (1) 高炉内压力降主要集中在中下部,软熔带是压力降突变区域,因此软熔带形状和位置将对压力降产生很大影响。
- (2) 富氧对高炉内煤气流速,煤气量以及压力场都有比较大的影响。但在通过富氧调节压力场时必须同时考虑喷煤等其他操作的影响。
- (3) 在文中假定的条件下可认为富氧率与各处压力降为线性关系。

#### 参考文献

- 1 王筱留,主编.钢铁冶金学(炼铁部分).北京:冶金工业出版社,2000
- 2 谢传树.氧煤吹的发展和应.炼铁,1995,(2):12~71
- 3 朱青天,程霖森.高炉布料对煤气流温度分布影响的研究.见:2005中国钢铁年会论文集,北京:冶金工业出版社,2005
- 4 韩占忠,王敬,兰小平. FLUENT 流体力学仿真计算实例与应用.北京:北京理工大学出版社,2004



# 高炉软熔带与煤气压力场的数值分析

杜守涛 高斌 孟祥龙 王玉会

(北京大学)

**摘要:** 高炉生产中,控制煤气流均匀合理分布,是高质量冶炼的关键。软熔带处矿石层开始软熔收缩,透气性显著降低,对煤气流动产生了很大的影响。一般来说,软熔带越窄,焦炭夹层的层数越多,夹层越厚,孔隙率越大,软熔带透气性越好。本文主要通过数值计算,直观显示了高炉软熔带内煤气流场分布情况,以及通过改变软熔带厚度分别计算炉内的压力场并找出软熔带厚度与高炉压降之间的关系。

**关键词:** 软熔带 压力场 计算

## Numerical Calculation of Cohesive Zone and Pressure Field of the Coal Gas in the Blast Furnace

Du Shoutao Gao Bin Meng Xianglong Wang Yuhui

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** In the process of iron making in blast furnaces, making the gas flow distribute uniformly and rationally, is the key to the high quality smelting. In the cohesive zone, the ore layer begins to reflow and shrinkage, the gas permeability reduces apparently. Generally speaking, the narrower the cohesive zone is, the level number of the coke interlayer is more, and the interlayer is thicker, the porosity is higher, and the gas permeability of the cohesive zone is better. In this paper, by numerical calculation, not only the distribution of the gas flow in the blast furnace is displayed visualized, but also the relationship between the thickness of the cohesive zone and the pressure drop of the blast furnace.

**Keywords:** cohesive zone pressure field calculation

## 1 引言

软熔带内发生多种固液反应,其中矿石层对煤气阻力很大,决定煤气流运行状态的是焦炭总面积及分布<sup>[1]</sup>。在软熔带内,矿石、熔剂逐渐软化、熔融、造渣而形成液态渣铁,只有焦炭此时仍保持着固体状态。形成的熔融而黏稠的初成渣与中间渣充填于焦炭之间,并向下滴落,使煤气通过的阻力大大增加。在软熔带是靠焦炭的夹层即焦窗透气,根据前人所做工作相关结果,矿石层可做不透气假设<sup>[2]</sup>。

对于形状相同的软熔带,当增加软熔带厚度时,煤气压力要增大,这不仅由于块状带的体积因软熔带变宽而缩小,而且也因包含在软熔带内的软熔矿石层厚度相对增加所致。同理,当减小软熔带厚度时,煤气阻力减小,煤气压力减小。上述两种情况在本文中都以压力降数值大小来反映。

高炉软熔带可分为三种形状,各自都有具体的生成因素。倒“V”形软熔带能够使风口前生成的高温煤气更多地进入炉缸中心和风口中心线以下地区,这有

利于活跃炉缸工作均匀,有利于减少炉身下部、炉腰利炉腹的热损失,降低焦比,有利于延长这些区域的炉衬寿命。一般来说,倒“V”形软熔带对高炉生产更为有利,所以本文选择倒“V”形软熔带为研究对象,建立气体流动的二维对称数学模型<sup>[3,4]</sup>。

## 2 模型建立

### 2.1 条件假设

- (1) 高炉内部是轴对称的,用二维模型来描述。
- (2) 煤气以均匀速度从风口吹入,不考虑炉缸内进出煤气量。
- (3) 炉内焦炭与矿石层厚度一致,矿石和焦炭的粒度和孔隙度均匀,可做整体处理。
- (4) 高炉煤气为不可压缩气体,气体流动为二维稳态黏性流动。

### 2.2 炉体模型

本文以某炼铁厂2号高炉炉体为研究对象,炉体结构及参数分别如图1和表1所示。此外,计算过程

中用到的其他数据均为现场采集。

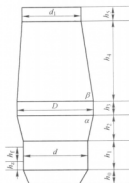


图1 某炼铁厂2号高炉炉体结构

表1 某炼铁厂2号高炉炉体结构参数

炉膛直径 $D/\text{m}$	12.2	炉膛高度 $h_3/\text{m}$	1.8
炉喉直径 $d_1/\text{m}$	8.3	炉身高度 $h_4/\text{m}$	17.7
炉腹高度 $h_2/\text{m}$	3.4	炉喉高度 $h_5/\text{m}$	2
炉身角 $\beta$	$84^\circ 7' 55''$	炉腹角 $\alpha$	$82^\circ 27' 38''$

### 2.3 网格划分

本文计算中采用 Fluent 的前处理软件 GAMBIT 进行网格划分处理, GAMBIT 目前是 CFD 分析中最好的前置处理器, 为面向 CFD 分析的高质量的前处理器, 其主要功能包括几何建模和网格生成。GAMBIT 包括先进的几何建模和网格划分方法。借助功能灵活, 完全集成的和易于操作的界面, GAMBIT 可以显著减少 CFD 应用中的前置处理时间, 能够根据设定条件快速有效地生成用户需要的网格。

计算区域网格划分采用等间距(130mm)的三角形网格, 最后自动生成网格。

### 2.4 计算

(1) 将输出的网格输入计算软件, 设置边界条件, 采用隐式求解法求解。

(2) 初始化求解区域, 设置迭代次数, 开始计算, 直到结果收敛, 记录所得数据。

(3) 改变软熔带厚度, 保持已有假设条件不变, 分别进行求解。

## 3 结果分析

经过计算, 煤气压力场分布情况如图2所示。软熔带厚度不同时, 在假定炉顶煤气压力值不变的前提下, 炉内煤气压力的最大值与总压降数据如表2所示。

表2 软熔带厚度与煤气压力值

软熔带厚度 /m	炉顶压力值 /Pa	风口附近压力值 /Pa	总压降 /Pa
1.5	210000	343905.9	133905.9
1.6	210000	347889	137889
1.7	210000	355691.3	145691.3
1.8	210000	359736.1	149736.1
1.9	210000	364550.9	154550.9
2.0	210000	374761.1	164761.1

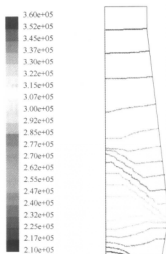


图2 高炉煤气压力场分布

由表2和图3可以看出, 当软熔带厚度在取值范围内逐渐增大时, 直接导致炉内的总压降增大, 二者之间大致呈线性关系。从中可以看出, 软熔带厚度变化对于炉内煤气的分布影响是很明显的。

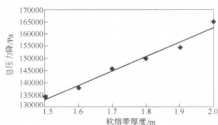


图3 软熔带厚度与煤气总压降关系

为了研究中心和边缘区域压力值变化情况, 计算过程中分别中心和边缘区域各取一个点作为研究对象。当软熔带厚度变化时, 这两个点的压力值变化情况如图4所示。

从图4中我们可以看出, 中心点处的压力值增大

率比较平缓,而边缘点的压力值变化则相对较大。这说明厚度增大时,对中心处煤气流的影响大于对边缘处煤气流的影响。也就是说,气流始终都在中心区域发展多一些,这也说明倒“V”形软熔带发展中心气流<sup>[5]</sup>。与此同时,边缘气流也发生了变化。倒“V”形软熔带对煤气分布的这种特性使高炉在冶炼的过程中,保证在有一定中心气流的条件下,发展边缘气流使炉料和煤气能更好地接触,因此在具有倒“V”形软熔带的高炉里,煤气的利用是非常好的。

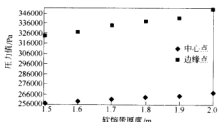


图4 不同软熔带厚度中心和边缘两点处压力值

#### 4 结论

本文通过计算软熔带不同厚度情况下煤气流的压力场,得到了一些数据,通过对数据的处理和分析,可

得出以下结论:

(1) 高炉软熔带厚度改变时,对于炉内煤气压力场分布影响很大。当假设炉顶压力保持不变时,风口处压力值变化幅度较大,因此煤气总压降值也变化较大。

(2) 经过数据处理发现,在假定的取值范围内,当软熔带厚度增大后,高炉煤气的总压降值与其大致呈线性关系。

(3) 在整个计算过程中,高炉中心某点的压力值的变化幅度总是大于边缘处某点,也就是说,煤气在中心处的气流分布多一些,也就说明倒“V”形软熔带发展中心气流。

#### 参考文献

- 1 陈培敦,孙守建,方爱新,等. 软熔带对高炉操作的影响. 山东冶金, 2004, 26(2): 14~15
- 2 于海彬,陈义胜. 软熔带对煤气流动影响的数值模拟. 包头钢铁学院学报, 2006, 25(1): 1~4
- 3 巴广君. 高炉软熔带形态研究. 钢铁研究学报, 1998, 10(5): 1~5
- 4 彭兴东,金永红,张军红. 高炉软熔带数学模型的研究和应用. 鞍山科技大学学报, 2004, 27(5): 332~334
- 5 严定藩,齐渊洪,许海川,等. 高炉软熔带气体流动的数值模拟. 钢铁研究学报, 1999, 11(1): 5~7

# 聚类算法在高炉炉型管理模型中的应用

叶亚宁 张建良 国宏伟 郑锡村

(北京科技大学)

**摘要:** 利用数据挖掘中的聚类分析方法,结合专家和现场技术人员的工艺知识,建立高炉炉型管理模型,利用该模型对高炉生产数据进行聚类,得出炉型分类,并做出分析。

**关键词:** 聚类 炉型管理 操作炉型

## Application of Clustering Method in Profile Management Model

Ye Yaning Zhang Jianliang Guo Hongwei Zheng Xicun

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** A management model of blast furnace profile has been developed based on clustering analysis methods of data mining and technical knowledge of blast furnace experts and operators. This model can be used to clustered production data of blast furnace, got some kinds of furnace profiles, and analyzed them.

**Keywords:** clustering management of furnace profile operative furnace profile

## 1 引言

高炉专家系统是利用经验丰富的高炉工艺专家和操作人员知识,结合冶金专业的理论知识,采用先进的控制理念集成的高炉控制系统。其作用是检测和预报高炉生产过程的状态及发展趋势,以语音、文字和图形等方式显示高炉冶炼过程的变化,包括非正常炉况的预警,提出最佳的操作方案,为操作人员提供指导。从而实现高炉生产安全、稳定、顺行,达到高产、低耗、长寿的目的。

高炉炉型管理模型是高炉专家系统的核心数学模型之一,而如何监控高炉炉型、稳定高炉操作是模型开发的关键。对于操作炉型的管理,传统意义上,高炉操作工通过定期测量高炉各段的水温差及流量,从而对高炉各段的热流强度进行管理和控制。这样做尽管很有效,但在具体实施过程中费时、费力、连续性差,有时不能及时发现炉型的变化趋势<sup>[1,2]</sup>。

本文在高炉炉型管理模型中所采用的聚类(clustering)算法是数据挖掘领域最为常见的技术之一,用于发现在数据库中未知的对象类。这种对象类划分的依据是“物以类聚”,即考察个体或数据对象划分在一组内,不满足相似性条件的个体或数据对象划分在不同的组,通过聚类过程形成的每一个组称为一个类(cluster)。在数据挖掘之前,对象类划分的数量与类型均是未知的,因此在数据挖掘后一般需要对数据挖掘

结果进行合理的分析与解释。分割聚类方法是一种基于原型的聚类方法,例如首先从数据集中随机地选择几个对象作为聚类的原型,然后将其他对象分配到由原型所代表的最相似,也就是距离最近的类中。对于分割聚类方法,一般需要一种迭代控制策略,对原型不断地进行调整,从而使得整个聚类得到优化,例如使得各对象到其原型的平均距离达到最小<sup>[3~5]</sup>。本文将使用分割聚类方法的 k-means 算法。

## 2 炉型管理模型的应用

本文依托国内某钢厂的高炉专家系统项目,采集 1 号高炉炉型数据,研究对高炉炉型进行聚类的算法。利用聚类算法得到聚类结果,并结合高炉专家和现场技术人员的工艺知识,建立炉型管理模型。依据采集的高炉各段冷却壁测点的温度数据,同时运用已建立好的分类模型,对目前的炉型进行归类并给出该炉型的评价和解释。

### 2.1 炉型管理模型建立

国内某钢厂 1 号高炉为了测量炉墙处的温度变化,在不同高度的冷却壁及耐火材料处安装了各种检测电偶,用于检测高炉内的温度<sup>[6]</sup>。高炉炉内温度各检测点如图 1 所示。

1 号高炉沿高炉纵向共装有 7 层电偶,即在高炉 5、6、7、8、9、10、12 段冷却壁上装上数量不同的温度检

测电偶用以检测高炉各段的温度变化。

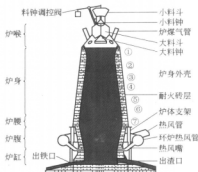


图1 高炉炉内温度各检测点

选取高炉每段横截面上 8 个温度点的平均值,在纵坐标表示各点位置,横坐标表示各检测点平均温度的坐标系中,形成一条温度曲线。对这些不同时间得到的温度曲线进行聚类分析,取得聚类结果。其中曲线相似度衡量可采用相关系数或欧几里德,聚类方法可用 k-means 算法或层次聚类算法。图 2 为高炉专家系统炉型管理模型的后台炉型分类的运行界面。

用基于模糊聚类的综合排序算法,对聚类结果得到的各类均值进行排序。利用原先聚类排序结果,把新取得的温度曲线进行归类。由当前温度曲线跟原来聚类结果得到的各类平均值的相似程度,来确定它们的所属类。针对当前类的变化情况,对高炉炉内各段温度实时监控,帮助操作人员稳定高炉操作。

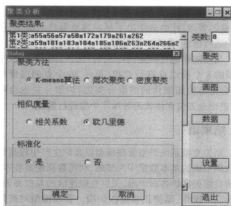


图2 管理模型炉型分类运行界面

## 2.2 在 1 号高炉的应用

根据从 1 号高炉现场收集的 2006 年 8、9、10、11 和 12 月的数据,数据是高炉的 5、6、7、8、9、10 和 12 段的冷却壁检测的温度值,对 1 号高炉 7 段 8 个温度检

测点进行聚类分析。2500 条历史记录(其中分析过滤并剔除掉 52 条错误的数据),共聚 6 类,经综合排序,结果如图 3~图 8 所示。下图所示的坐标,横坐标表示各检测点温度,纵坐标表示各段。

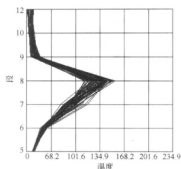


图3 第1类

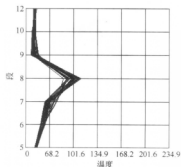


图4 第2类

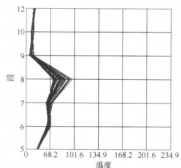


图5 第3类

综合图 3~图 8,并结合生产中实际采集的实时数据,从所分的 6 类来看,类与类之间主要的差异集中在高炉第 7、8 段冷却壁所测量的温度值的变化。

同时,针对分类情况,将发生类所在时间段高炉的焦比、高炉利用系数和高炉产量做了统计,统计结果如

表1所示。

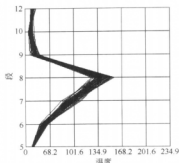


图6 第4类

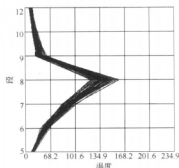


图7 第5类

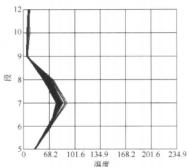


图8 第6类

从表1中可以看出,1号高炉在统计的五个月的高炉利用系数和产量维持在正常水平,综合指标均比较好。对于第6类炉型,从统计归类结果看,高炉在此类炉型的利用系数和产量均偏低。高炉操作人员可以通过炉型管理模型得出的分类,结合现场工作的报表,查阅日志,得出导致此类炉型的原因和可能采取的措施,如加减速、提高或降低风温、增减风量等操作手段<sup>[7]</sup>,并将其存储到高炉专家系统规则库中。在以后

的生产中,如果炉型管理模型根据实时数据得出的炉型类似上文的第6类炉型时,专家系统会自动调用规则库中的规则,供高炉操作人员参考,帮助操作人员,使高炉恢复到正常状态,从而有效地维护高炉操作炉型。

表1 各类炉型对应操作指标情况

炉型种类	焦比 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	利用系数 $\text{t}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$	产量 $\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$	风温 $^{\circ}\text{C}$
第1类	370	2.6627	4685.95	1168
第2类	352	2.7121	4554.32	1145
第3类	356	2.6771	4879.09	1160
第4类	384	2.6140	4574.54	1153
第5类	377	2.6925	4605.76	1152
第6类	344	2.1819	3454.00	1142

高炉操作炉型受许多因素影响。气流的变化、炉顶煤气成分的变化、布料矩阵的调整、渣皮的脱落次数、热负荷的变化、炉温的变化、压差的波动、渣铁平衡的管理等,都会引起操作炉型的变化。日常生产中,操作人员通过该管理模型的人机界面监控高炉操作炉型时,应及时关注该高炉炉型的变化趋势,以便及时准确的把握炉型状况,避免操作动作指令滞后,影响高炉生产。

1号高炉的操作人员,熟悉实际分类的操作炉型。操作人员会根据模型的提示信息,采取:提高烧结和焦炭过筛质量,减少粉末入炉量,改善透气性;优化风口进风面积,保证形成合理的煤气流初始分布;采用合理的布料矩阵,摸索上下部调剂的合理匹配措施;加强冷却系统进水温度、冷却水量及补水的管理;以及加强出渣、铁的管理,杜绝渣铁出不尽的现象等技术措施,使高炉运行稳定,操作炉型正常。

当然同样也可以分别对5.6、7.8、9、10和12段中每段的8个测温点进行监控,累计56个点的温度信息,会得出更加细化的炉型分类图,炉型分类也会增多,进而全方位立体式的对操作炉型进行监控。

### 3 结束语

高炉专家系统炉型管理模型以高炉生产中检测仪表收集形成的基本数据库为基础,利用数据挖掘技术,分析检测的高炉各段炉温,提供直观连续的监控界面,指导高炉操作,维护正常操作炉型。管理模型对高炉提高利用系数,增加产量和降低焦比发挥着重要的作用。同时,通过模型的监控,也减少了炉墙黏结、结厚和结瘤,炉墙渣皮频繁更换,边沿气流过分发展,以及炉墙热负荷及炉墙温度急剧上升的可能性。

### 参考文献

- 1 陈令坤. 铜冷型高炉操作炉型诊断管理模型的开发与应用.

- 炼铁, 2004, 23(6): 25~29
- 2 陈令坤, 任勇, 付连春, 等. 高炉冶炼专家系统在炉型管理中的应用. 钢铁, 2000, 9(9): 5~9
- 3 Fayyad U M, Piatetsky-Shapiro Q, Smyth P. Advances in Knowledge Discovery and Data Mining. AAAU/MIT Press, 1996
- 4 武森, 高学东, 巴斯蒂安 M. 数据仓库与数据挖掘. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 9~179
- 5 武森, 郑锡村, 国宏伟. 数据挖掘技术在高炉炉型管理中的应用. 信息化与管理创新, 2006, 11: 88~91
- 6 李传辉, 安铭, 法泉晋, 等. 济钢 1750 m<sup>3</sup> 高炉薄壁炉衬操作技术. 炼铁, 2004, 23(6): 1~6
- 7 王子金, 张勇, 刘元意. 高炉炉体温度监控操作实践. 山东冶金, 2005, 27(3): 60~61

# 邢钢 4 号高炉冷却水经济用量的研究

孙保顺<sup>1,2</sup> 杨世山<sup>1</sup> 于长秋<sup>2</sup>

(1 北京科技大学 2 邢台钢铁公司)

**摘 要:**通过对邢钢 4 号高炉 2005 年 7 月至 2006 年 7 月记录的 1—11 层冷却壁各层冷却水温差数据和测量所得的各层冷却壁的水流量,分析计算了各层冷却壁的热流强度,利用一维传热数学模型软件预测出高炉炉墙厚度。据此提出了用恒温差供水方式替代目前的恒流量供水方式,并推算出各层冷却壁的冷却水安全水温差和安全热流强度。采用恒温差供水方式与冷却水安全水温差和安全热流强度控制高炉冷却制度,可望避免冷却设备烧坏,又延长高炉寿命,同时还可节约冷却水量。

**关键词:**高炉 冷却水 传热 炉墙厚度 安全水温差 安全热流强度

## A Study on Economic Consumption of Cooling Water for No.4 Blast Furnace in Xingtai Steel

Sun Baoshun<sup>1,2</sup> Yang Shishan<sup>1</sup> Yu Changqiu<sup>2</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xingtai Iron and Steel Co., Ltd.)

**Abstract:** The theoretical analysis to heat transfer phenomena of No.4 BF lining and cooling staves was carried out. According to the differences of inlet/outlet water temperatures and the volumes of the cooling water recorded during the periods from July 2005 to July 2006, the heat flux intensity of the cooler from layer 1 to layer 11 was calculated, and the wall thickness for different stove positions was predicted. Therefore, constant inlet/outlet temperatures differences water supply rather than constant flux water supply was recommended for No.4 BF cooling system, and both safety inlet/outlet water temperature differences of cooling water and the safety heat flux intensity were bring up in order to meet cooling water need of cooling equipment, avoid damaging of the cooling equipment, prolong the life of blast furnace, and decrease the cooling water consumption as well.

**Keywords:** blast furnace cooling water heat transfer wall thickness safety water temperature difference safety heat flux intensity

## 1 引言

面对 21 世纪国际国内激烈竞争的钢铁市场,中国的钢铁工业要想生存下去,必须要由“冶金大国”走向“冶金强国”。由于生铁成本占整个钢铁联合企业生产成本的 50% 之多,因此提高生铁质量、降低生铁成本将是钢铁企业的必由之路。达到上述目标有两个重要措施:其一是建设“长寿高炉”。由于高炉的大型化和复杂化,高炉一次大修的耗资极为可观,高炉长寿问题成为广大炼铁工作者越来越关注的焦点。其二是通过稳定的高炉操作工艺,降低高炉日常操作消耗、维护成本。本文正是基于上述两点的基础上,对邢钢 4 号高炉进行了高炉冷却水经济用量的研究,希望在降低冷却水用量、降低生铁成本和稳定高炉炉况、延长高炉寿命两个看似矛盾的方面寻找到高炉冷却水的最佳经济指标。

本文通过对 4 号高炉 2005 年 7 月至 2006 年 7 月记录的 1—11 层冷却壁各层冷却水温差数据和测量所得的各层冷却壁的水流量,分析计算了各层冷却壁的热流强度,推算高炉炉墙厚度。提出了用恒温差供水方式替代目前的恒流量供水方式,并推算出各层冷却壁的冷却水安全水温差和安全热流强度,并据此调节各层冷却壁的冷却水用量,以达到维护合理的高炉操作炉型。根据炉型来经济地调节冷却水量,降低生铁成本,具有较强的实际意义。

## 2 邢钢 4 号高炉基本情况

邢钢 4 号高炉炉容 400 m<sup>3</sup>。通过 2001 年大中修和大力推进技术创新,技术装备水平得到全面提升;采用无料钟炉顶、煤气干法除尘;配备高效顶燃式热风炉和球式热风炉,并利用废气对高炉煤气和助燃风双预热;渣处理工艺为底滤法水冲渣和轮法粒化冲渣;高炉



炉缸炉底采用炭砖加陶瓷杯复合结构;高炉炉前和槽下均设有先进高效的环保除尘设备。邢钢4号高炉新一代炉役设备基本情况和生产技术经济指标如表1—

表3所示。岗位人员(看水工)对4号高炉各冷却部位掌握的进、出水温度差限制值如表4所示。

表1 邢钢4号高炉设备基本情况

设备名称:4号高炉			规格型号:400 m <sup>3</sup>		资产编号:00164		安装地点:邢钢铁厂			
投产日期:2001年12月22日			设备制造厂家:炉役设备由嘉兴冶金机械制造有限公司生产					安装单位:河北省安泰公司制造安装		
参数名称	利用系数	有效容积	高炉本体	炉喉直径 $d_0$	炉腰直径 $d_2$	炉缸直径 $D$	炉喉高度 $h_1$	炉身高度 $h_2$	炉腰高度 $h_3$	炉缸高度 $h_4$
设计值	3.5 t/(m <sup>3</sup> ·d)	400 m <sup>3</sup>	炉体框架式	4100 mm	5300 mm	6100 mm	1600 mm	10580 mm	1600 mm	3750 mm
实际值	4.0 t/(m <sup>3</sup> ·d)	400 m <sup>3</sup>	炉体框架式	4100 mm	5300 mm	6100 mm	1600 mm	10580 mm	1600 mm	3750 mm

表2 邢钢4号高炉冷却壁基本情况

层	块数	连接方式	进出水头数	冷却壁类型	备注
1	24	联二	12进12出	光面冷却壁	板壁结合
2	24	单供	24进24出	光面冷却壁	
3	28	单供	28进28出	光面冷却壁	
4	24	与5层上下联二	48进	镶砖冷却壁	
5	24	与4层上下联二	48出	镶砖冷却壁	
6	24	与7层上下联二	48进	镶砖冷却壁	
7	24	与6层上下联二	48出	镶砖冷却壁	
8	24	联二	12进12出	铸钢扁水箱	
	24	联二	24进24出	镶砖冷却壁	
	24	联二	12进12出	铸钢扁水箱	
9	24	联二	12进12出	镶砖冷却壁	
	24	联二	12进12出	铸钢扁水箱	
10	24	联二	12进12出	镶砖冷却壁	
11	24	联四	6进6出	支梁水箱	
12	18×2			炉喉钢砖	已经磨死

表3 邢钢4号高炉2005~2006年间生产技术经济指标

时间	利用系数 / t·(m <sup>3</sup> ·d) <sup>-1</sup>	入炉焦比 / kg·t <sup>-1</sup>	煤比 / kg·t <sup>-1</sup>	综合焦比 / kg·t <sup>-1</sup>	入炉品位 /%	平均风温 /℃	炉温 /℃	炉压 / kPa
2005-08	3.362016	371	154	495	58.82	1043.18	260	103.97
2005-09	3.572167	375	155	499	59.10	1048.31	262	103.90
2005-10	3.746774	370	159	497	58.58	1081.03	270	102.68
2005-11	3.772917	373	161	502	58.23	1110.43	271	101.27
2005-12	3.795645	374	157	500	58.36	1105.90	277	98.06
2006-01	3.624032	372	146	489	58.09	1087.74	268	97.97
2006-02	3.717768	366	156	491	58.05	1095.00	265	101.64
2006-03	3.808226	361	162	490	57.93	1076.48	265	102.32
2006-04	3.727333	368	157	494	58.04	1054.93	268	101.87
2006-05	3.709919	381	160	509	57.60	1041.16	264	103.94
2006-06	3.783250	392	156	517	58.26	1006.33	264	118.77
2006-07	3.300161	415	151	536	58.37	992.93	261	111.10

表4 岗位人员对各冷却部位水温差控制范围

部 位	冷却器型式	水温差规定值	部 位	冷却器型式	水温差规定值
炉底、炉缸	光面冷却壁 二联	<4℃	炉 缸	风、渣口大套	1~3℃
炉腹、炉腰	镶砖冷却壁	10~14℃		风、渣口中套	1~3℃
炉身下部	板壁结合	4~8℃		风口小套	3~5℃
炉身中部	支梁水箱	2~4℃		渣口小套	1~2℃
炉 喉	钢 砖	4~8℃			

### 3 高炉炉墙厚度预测软件

#### 3.1 炉墙厚度预测模型

通过冷却壁传热过程分析,利用冷却壁边缘煤气温度、冷却壁进出水温差、冷却壁热流强度和一维传热方程建立了包含未知数炉墙厚度  $h$  的传热方程<sup>[1]</sup>:

$$q_{\text{冷}} = \frac{c_p W (t_{\text{出}} - t_{\text{进}})}{S} = \frac{t_{\text{R}} - t_{\text{水}}}{1/a_1 + h/\lambda_{\text{渣}} + h_4/\lambda_{\text{FCD}} + 1/a_w} \quad (1)$$

从而,根据式(1),由冷却壁参数、传热参数和冷却水监测数据即可推算炉墙厚度  $h$ :

$$h = \lambda_{\text{渣}} \left( \frac{t_{\text{R}} - t_{\text{水}}}{q_{\text{冷}}} - \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_w} - \frac{h_4}{\lambda_{\text{FCD}}} \right) = \lambda_{\text{渣}} \left[ \frac{S(t_{\text{R}} - t_{\text{水}})}{c_p W (t_{\text{出}} - t_{\text{进}})} - \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_w} - \frac{h_4}{\lambda_{\text{FCD}}} \right] \quad (2)$$

式中  $q_{\text{冷}}$ ——冷却水带走的热量亦即该块冷却壁系统的热流强度,  $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  或  $\text{W}/\text{m}^2$ ;

$h, h_4$ ——炉墙(包括残余砖衬+渣皮)厚度和冷却壁整体热面厚度,  $\text{m}$ ;

$\lambda_{\text{渣}}, \lambda_{\text{FCD}}$ ——炉墙(残余砖衬+渣皮)和冷却壁体的导热系数,  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ;

$t_{\text{R}}, t_{\text{水}}$ ——该块冷却壁水平面处炉内边缘煤气温度和冷却水的平均温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$S$ ——该块冷却壁炉墙传热面积,  $\text{m}^2$ ;

$c$ ——冷却水的比热容,  $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ;

$\rho$ ——冷却水的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$W$ ——冷却水的流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;

$t_{\text{进}}, t_{\text{出}}$ ——冷却水的进、出水温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$a_1, a_w$ ——煤气与渣皮、冷却壁体与冷却水的等效对流换热系数,  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。

#### 3.2 模型参数的选取

采用文献[1]的处理方法,式(1)、式(2)中各参数的选取如下:

(1) 冷却壁本体导热系数  $\lambda_{\text{FCD}}$  取冷却壁热面层两端导热系数的平均值,即:

$$\lambda_{\text{FCD}}(t) = 0.5[\lambda_{\text{FCD}}(t_{\text{热面层内侧}}) + \lambda_{\text{FCD}}(t_{\text{热面层外侧}})] \quad (3)$$

例如,对于球墨铸铁冷却壁<sup>[2]</sup>,  $\lambda_{\text{FCD}}(t) = 42.05 -$

$0.02689t = 42.05 - 0.013445(t_{\text{热面层内侧}} + t_{\text{热面层外侧}})$ 。而且可推导出<sup>[1]</sup>:

$$t_{\text{热面层内侧}} + t_{\text{热面层外侧}} = 2t_{\text{水}} + q_{\text{冷}}(2/\alpha_w + h_4/\lambda_{\text{FCD}}) \quad (4)$$

(2) 冷却水温度  $t_{\text{水}}$  选取进、出水温度的平均值<sup>[1]</sup>:

$$t_{\text{水}} = 0.5(t_{\text{出}} + t_{\text{进}}) \quad (5)$$

(3) 高度纵向温度梯度场内不同高度处边缘煤气温度  $t_{\text{R}}$  进行线性化处理,得到自风口水平面起高炉高度  $x(\text{m})$  处的边缘煤气温度  $t_{\text{R}}$  为<sup>[1]</sup>:

$$t_{\text{R}}(x) = t_{\text{风口}} - x(t_{\text{风口}} - t_{\text{顶}})/H \quad (6)$$

式中  $t_{\text{风口}}$ ——风口处煤气温度即风口火焰温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$H$ ——自风口到炉顶煤气温度  $t_{\text{顶}}$  处的高炉炉墙高度,  $\text{m}$ 。

(4) 材料导热系数和换热系数,选取文献[1]中的表1和表2数据。

#### 3.3 模型编程、软件运行

采用 Visual Basic 6.0 编程,选用 Microsoft 的 Access 数据库与系统远程数据库通讯。与冷却水温度数字化智能监测系统<sup>[3]</sup>相结合,组成高炉炉墙厚度预测软件,进行离线或在线运行。

### 4 计算结果及分析

#### 4.1 炉墙厚度预测结果

表5为邢钢4号高炉各层冷却壁面积、冷却水流量及冷却水速计算结果,表6为各层冷却壁常压水流量和层流量,表7为按式(6)计算的各层冷却壁中心相对风口中心平面对应的高度及边缘煤气温度,表8为计算的各层冷却壁热流强度和炉墙厚度预测值(包括平均值和最大值)。由于邢钢4号高炉冷却系统采用的是恒流量供水方式,所以冷却水进、出水温差大,热流强度就大,说明该冷却壁处的炉墙厚度薄。图1为各层冷却壁单位面积的冷却热流强度随水温差的变化关系。从图1和表8中可看出,在恒流量供水方式下热流强度基本上是随水温差的增大而线性增加的,最大水温差(局部、瞬时)和最大热流强度(局部、瞬时)是平均水温差和平均热流强度的约1.4~10倍。从而从4号高炉的冷却实绩看,在最大水温差和最大热流强

度下,冷却壁也能运转良好,可知在平均水温差和平均热流强度下的冷却水用量是大大过剩了,即平时无形之中造成了冷却水的浪费。

#### 4.2 恒温差供水方式下的安全水温差和安全热流强度

由于热流强度与水温差基本上是呈线性关系的,所以用冷却水温差的变化几乎完全能反映冷却壁热流强度的变化。这样反过来,根据实测的冷却水温差的大小通过调节冷却水流量的变化则完全能适应冷却壁热流强度的变化。故此,作者提出采用恒温差供水方式替代目前的恒流量供水方式<sup>[4]</sup>,采取安全水温差和安全热流强度来控制。采用恒温差供水方式既可保护

冷却壁不因瞬时和局部热流强度过高而冷却水不足而烧坏(即水温差大时增大水流量),又可在冷却壁热流强度降低时减少水流量(即水温差小时减小水流量)而节省冷却用水量,这样可达到既实现高炉长寿又可大量节省高炉用水。根据邢钢4号高炉的冷却系统运行历史并结合看水工对4号高炉各冷却部位进、出水温差的控制值(表4),作者考虑炉墙(包括残余砖衬和渣皮)厚度不小于30 mm的条件下,推算出4号高炉恒流量供水方式下各层冷却壁的冷却水安全水温差和安全热流强度如表9所示。这样结合恒温差供水方式高炉冷却系统可望达到既运行良好又节省冷却用水的目的。

表5 各层冷却壁面积、冷却水流量及冷却水速计算结果

冷却壁层	第1层	第2层	第3层	第4~5层	第6~7层	扁水箱	第8层	扁水箱	第9层	扁水箱	第10层	第11层
冷却壁块数	24	24	28	各24	各24	24	24	24	24	24	24	24
连接方式	联二	单联	单联	联二	联二	联二	联二	联二	联二	联二	联二	联二
冷却壁面积/ $m^2$	2.02	1.84	1.47	2.33	2.71	0.53	1.20	0.53	1.17	0.53	1.10	0.51
冷却水流量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	5.00	6.02	8.55	5.69	9.52	4.90	8.20	4.90	2.51	4.90	3.60	2.71
冷却水速/ $m \cdot s^{-1}$	1.73	2.08	2.95	1.97	3.29	1.69	2.83	1.69	0.87	1.69	1.24	0.91

表6 各层冷却壁常压水流量

冷却壁层	冷却壁块数	出水头数	流量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	层流量/ $m^3 \cdot h^{-1}$
1	24	12	5.00	60.00
2	24	24	6.02	144.48
3	28	28	8.55	239.40
4~5	24	48	5.69	273.12
6~7	24	48	9.52	456.96
8	24	24	8.20	196.80
9	24	12	2.51	30.12
10	24	12	3.60	43.20
11	24	6	2.79	16.74
扁水箱	72	36	4.90	176.40
风口大套	1	14	7.16	100.24
风口中套	1	14	5.77	80.78
渣口大中小套	3	3	6.50	19.50
常压水总流量/ $m^3 \cdot h^{-1}$				1837.74

表7 各层冷却壁中心相对风口中心平面对应的高度及边缘煤气温度

位置	总高 $H$	第10层	第9层	第8层	第6~7层	第4~5层	风口
高度 $x/m$	19.720	10.195	8.556	7.138	4.900	2.065	0
$t_g(x)/^{\circ}C$	266.25(顶温)	1169.36	1324.76	1459.21	1671.41	1940.21	2136(火焰温度)

表8 恒流量供水条件下各层冷却壁的热流强度和炉墙厚度计算值

冷却壁层	冷却壁进、出水温差/℃		单位面积冷却壁的热流强度/ $W \cdot m^{-2}$		预测炉墙厚度 $h/m$	
	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值下	最大值下
1	4.07	8.70	11708.53	25028.05		
2	1.40	7.50	5323.48	28518.66		
3	1.00	10.80	6759.86	73006.53		
4~5	7.70	16.10	21854.27	45695.29	0.0980	0.0432
6~7	7.38	12.01	30130.98	49034.28	0.0587	0.0334
8	5.77	14.50	45824.49	115156.85	0.0293	0.0064
9	7.66	22.00	19098.79	54852.92	0.0707	0.0175
10	7.23	18.00	27500.29	68465.45	0.0380	0.0080
11	1.48	2.10	9228.94	13095.12		

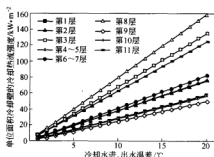


图1 恒流量供水条件下,各层冷却壁单位面积冷却热流强度随水温差的变化关系

表9 恒流量供水条件下各层冷却壁的安全水温差、安全热流强度和炉墙厚度预测值

冷却壁层	冷却壁安全水温差/℃	单位面积冷却壁的安全冷却热流强度/ $W \cdot m^{-2}$	计算炉墙厚度 $h/m$
1	7	20137.51	
2	5	19012.44	
3	3	20279.59	

续表9

冷却壁层	冷却壁安全水温差/℃	单位面积冷却壁的安全冷却热流强度/ $W \cdot m^{-2}$	计算炉墙厚度 $h/m$
4~5	15	42573.25	0.0469
6~7	12	48993.46	0.0334
8	5	39709.26	0.0351
9	15	37399.72	0.0308
10	8	30429.09	0.0332
11	3	18707.31	

## 4.3 恒温差供水方式下冷却水的经济用量

采用恒温差供水方式,保持冷却热流强度与炉墙厚度与邢钢4号高炉目前的恒流量供水方式在同一水平,选定表9中的安全水温差,试差法计算出来的冷却水流量如表10所示。从表10对比看出,采用恒温差供水方式与恒流量供水方式相比,除第8层(侵蚀最严重部位)冷却水流量稍有增加外,其他层冷却水流量均有不同程度的降低,最大节省冷却水71.76%,平均节省冷却水39.29%。

表10 恒温差供水方式与恒流量供水方式冷却水用量对比计算结果

冷却壁层	恒流量供水				恒温差供水				冷却水节省量/%
	平均水温差/℃	冷却水流量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	冷却热流强度/ $W \cdot m^{-2}$	炉墙厚度 $h/m$	安全水温差/℃	冷却水流量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	冷却热流强度/ $W \cdot m^{-2}$	炉墙厚度 $h/m$	
1	4.07	5.00	11708.53		7	3.00	12082.51		40.00
2	1.40	6.02	5323.48		5	1.70	5368.96		71.76
3	1.00	8.55	6759.86		3	2.90	6878.46		66.08
4~5	7.70	5.69	21854.27	0.0980	15	3.00	22446.35	0.0944	47.28
6~7	7.38	9.52	30130.98	0.0587	12	5.90	30363.59	0.0574	38.03
8	5.77	8.20	45824.49	0.0293	5	9.50	46004.63	0.0294	-15.85
9	7.66	2.51	19098.79	0.0707	15	1.30	19370.37	0.0689	48.21
10	7.23	3.60	27500.29	0.0380	8	3.30	27893.33	0.0372	8.33
11	1.48	2.79	9228.94		3	1.40	9387.18		49.82

## 5 结论

在4号高炉冷却水温度和流量检测的基础上,利用边缘煤气温度、冷却壁热流强度和一维传热方程开发出高炉炉墙(包括残余砖衬和渣皮)厚度预测模型。经对4号高炉离线运行结果表明,在恒流量供水方式下热流强度基本上是随水温差的增大而线性增加的,最大水温差(局部、瞬时)和最大热流强度(局部、瞬时)是平均水温差和平均热流强度的约1.4~10倍。从而提出了用恒温差供水方式替代目前的恒流量供水方式,并推算出4号高炉各层冷却壁的冷却水安全水温差和安全热流强度。采用恒温差供水方式与冷却水安全水温差和安全热流强度控制高炉冷却制度,其冷却水用量将比恒流

量供水方式节省冷却水39.29%,可望达到高炉冷却系统既运行良好又节省冷却用水的目的。

## 参考文献

- 1 陈基超,孙保顺,杨世山.由煤气温度和冷却壁热流强度预测高炉炉墙厚度.见:冶金研究(2004年),北京:冶金工业出版社,2004:62~68
- 2 杨为国.高炉冷却壁三维温度场有限元分析:[硕士学位论文].北京:北京科技大学,1997
- 3 北京中科创新园高新技术有限公司.高炉冷却水温度数字化智能监测系统.2002(内部资料)
- 4 邹德余,白晨光,何生平,许俊,徐刚,鲁德昌,兰红,费文渠,周南夫.炼铁高炉长寿与节水研究.见:2001中国钢铁年会论文集,中国金属学会,北京:冶金工业出版社,2001:324~327

# 国内部分炼铁厂高炉渣冶金性能的实验研究

杨世山 陈 军 郭 琼 刘胜涛 韦耀环 李志强

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:** 分别采集国内部分(15家)炼铁厂30炉生产高炉终渣样,进行了冶金性能实验研究,包括熔化性能和流动性能(黏度)测定。结果表明:(1)近年来国内高炉渣中( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )含量明显升高,波动范围为13.49%~18.00%,平均15.812%;(2)所采集的30炉生产高炉终渣软化温度即熔点 $T_2$ 为1334.9~1415.0℃,平均1373.4℃;软熔区间温差 $\Delta T$ 为12.6~29.7℃,平均18.3℃;(3)炉渣碱度显著影响炉渣熔点 $T_2$ 、( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )含量则显著影响炉渣软熔区间温差 $\Delta T$ ;(4)所采集的30炉生产高炉终渣基本上表现为“短渣”特征,其熔化性温度范围为1261~1367℃,平均1320.7℃。炉渣二元碱度 $R_2$ 、三元碱度 $R_3$ 显著影响炉渣的熔化性温度, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的影响则较显著,而 $\text{MgO}$ 含量的影响则不显著。

**关键词:** 高炉炼铁 高炉渣 熔化性能 熔化性温度 黏度

## An Experimental Study on the Metallurgical Properties of the Commercial Blast Furnace Slags from Partial Domestic Ironmaking Plants

Yang Shishan Chen Jun Guo Qiong Liu Shengtao Wei Yaohuan Li Zhiqiang

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** An experimental study on the metallurgical properties of the commercial blast furnace slags from partial domestic ironmaking plants in recent years was carried out. The results showed that, (1) the ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contents of domestic BF slags have sharply raised in recent years, which are between 13.49% and 18.00% (at average of 15.812%); (2) the melting points of the slags are between 1334.9℃ and 1415.0℃ (average 1373.4℃), the difference of soften and melting temperature ( $\Delta T$ ) are between 12.6℃ and 29.7℃ (average 18.3℃); (3) the slag basicity has an obvious influence on the slag melting point ( $T_2$ ), and slag ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) content has great effect on the difference of soften and melting temperature ( $\Delta T$ ); and (4) the adopted BF slags are characteristic of 'short slag' and their meltability temperatures are between 1261℃ and 1367℃ (average 1320.7℃), the slag basicity has an obvious and ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) content has fairly large influence on their meltability temperatures.

**Keywords:** blast furnace ironmaking blast furnace slag melting property meltability temperature viscosity

## 1 引言

近年来,中国钢铁工业的迅猛发展,进口矿石特别是价格低但 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量较高的外矿(如澳洲矿)比例急剧增加,高炉入炉品位大幅度提高,使高炉渣量大大减少,渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量普遍升高,致使超出了高炉冶炼时炉渣 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量低于15%的传统“界限值”。前人的大量研究指出, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量上升高炉渣性能会变差。但究竟高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对高炉渣性能有何具体影响以及高炉造渣制度有何具体对策目前尚缺乏详细研究。为此,作者在实验室对高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 高炉渣的熔化性能、流动性能和脱硫性能进行了系统研究<sup>[1~4]</sup>。本文报告的是基础研究结果,即对目前国内生产高炉渣进行取样分析,研究生产高炉终渣的熔化性能和流动性能。

## 2 生产高炉渣来源和成分

作者在2004~2005年间,分别采集了国内15家炼铁厂的生产高炉终渣样,每厂选取两座高炉各取一个终渣。所采集的30炉生产终渣经统一分析成分如表1所示, $R_2$ 表示二元碱度( $\text{CaO}/(\text{SiO}_2)$ ), $R_3$ 表示三元碱度( $\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ , $R_4$ 表示四元碱度( $\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 。经计算得出,所采集的30炉生产终渣成分波动范围为:二元碱度 $R_2 = 0.975 \sim 1.283$ ,平均1.137;三元碱度 $R_3 = 1.176 \sim 1.602$ ,平均1.409;四元碱度 $R_4 = 0.807 \sim 1.066$ ,平均0.959;( $\text{MgO}$ )含量 = 7.01%~11.86%,平均9.173%;( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )含量 = 13.49%~18.00%,平均15.812%。从而可知,近年来国内高炉渣中( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )含量有了明显的

升高。

### 3 实验方法

#### 3.1 熔化性能测定实验

熔化性能测定采用三角锥法,在 HR-1 型灰熔点测定仪上分别测定每炉终渣的变形温度  $T_1$ 、软化温度  $T_2$  和流动温度  $T_3$ 。

#### 3.2 流动性能(黏度)测定实验

流动性能(黏度)测定采用柱体旋转法,在高温铂丝炉和柱体旋转式感应脉冲黏度计上分别测定每炉终渣熔化后降温过程中黏度随温度的变化曲线。

### 4 实验结果及分析

#### 4.1 熔化性能测定结果及分析

所采集的 30 炉生产高炉终渣熔化性能测定结果也列于表 1,表中  $\Delta T$  为炉渣的软熔区温度差,即  $\Delta T = T_3 - T_1$ 。从表中可以看出,炉渣的变形温度  $T_1$ 、软化温度  $T_2$  和流动温度  $T_3$  是逐步上升的,但不同厂的炉渣亦即炉渣碱度( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ )、( $\text{MgO}$ )含量和( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )含量不同其上升幅度也不一致,表现为软熔区温度差

$\Delta T$  大小不同。习惯上一般用软化温度  $T_2$  表示炉渣的熔点,也就是说炉渣的熔化性能(熔点)与炉渣的成分关系密切。经计算,所测定的 30 炉生产高炉终渣的熔化性能温度范围为:变形温度  $T_1 = 1326.8 \sim 1406.0^\circ\text{C}$ ,平均  $1365.1^\circ\text{C}$ ;软化温度即熔点  $T_2 = 1334.9 \sim 1415.0^\circ\text{C}$ ,平均  $1373.4^\circ\text{C}$ ;流动温度  $T_3 = 1344.8 \sim 1427.6^\circ\text{C}$ ,平均  $1383.3^\circ\text{C}$ ;软熔区温度差  $\Delta T = 12.6 \sim 29.7^\circ\text{C}$ ,平均  $18.3^\circ\text{C}$ 。

图 1~图 5 为所有 30 炉生产高炉终渣的软化温度即熔点  $T_2$  与炉渣二元碱度  $R_2$ 、三元碱度  $R_3$ 、四元碱度  $R_4$ 、( $\text{MgO}$ )含量( $\%\text{MgO}$ )、( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )含量( $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ )的关系。显著性分析表明,炉渣碱度显著影响炉渣熔点  $T_2$ ,随二元碱度  $R_2$ 、三元碱度  $R_3$ 、四元碱度  $R_4$  增加炉渣熔点  $T_2$  升高;而熔点  $T_2$  与炉渣 ( $\text{MgO}$ ) 含量、( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 含量的关系则不显著,随 ( $\%\text{MgO}$ ) 增加炉渣熔点  $T_2$  似有降低的趋势,随 ( $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 增加炉渣熔点  $T_2$  似有升高的趋势。

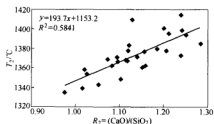
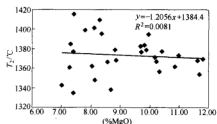
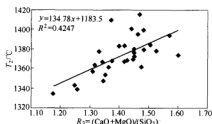
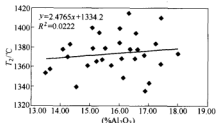
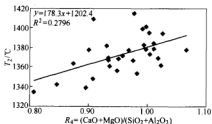
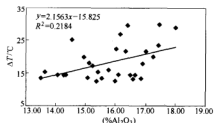
图 6 为生产高炉终渣软熔区温度差  $\Delta T$  与炉渣 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 含量 ( $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的关系。显著性分析表明, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 含量显著影响炉渣软熔区温度差  $\Delta T$ , 随 ( $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 增加炉渣软熔区温度差  $\Delta T$  增大。而炉渣软熔区温度差  $\Delta T$  与二元碱度  $R_2$ 、三元碱度  $R_3$ 、四元碱度  $R_4$ 、( $\text{MgO}$ ) 含量 ( $\%\text{MgO}$ ) 的关系则不显著。

表 1 30 炉生产高炉终渣统一分析成分及熔化性能测定结果

终渣 No.	BF	$V_{\text{A}}/\text{m}^3$	$\text{CaO}/\%$	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{MgO}/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{MnO}/\%$	$\text{FeO}/\%$	$\text{TiO}_2/\%$	$\text{S}/\%$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	变形温度 $T_1/^\circ\text{C}$	软化温度 $T_2/^\circ\text{C}$	流动温度 $T_3/^\circ\text{C}$	软熔温度 $\Delta T/^\circ\text{C}$
1	A-1	2200	41.75	32.55	7.31	15.99	0.27	0.81	0.71	1.28	1.283	1.507	1.011	1379.0	1384.4	1391.6	12.6
2	A-2	2200	39.90	34.63	7.29	15.75	0.47	0.56	0.98	1.15	1.152	1.363	0.937	1353.8	1361.0	1370.0	16.2
3	B-1	1513	36.67	36.10	8.70	14.53	0.27	0.78	1.61	0.75	1.016	1.257	0.896	1326.8	1339.4	1352.0	25.2
4	B-2	1536	37.95	34.05	8.88	16.10	0.20	0.71	0.62	0.89	1.115	1.375	0.934	1361.0	1368.2	1375.4	14.4
5	C-1	1260	37.88	33.89	10.25	15.42	0.13	0.28	0.66	1.27	1.118	1.420	0.976	1361.0	1367.3	1376.3	15.3
6	C-2	2560	38.99	33.76	10.88	14.95	0.15	0.32	0.68	1.33	1.155	1.477	1.024	1353.8	1361.9	1373.6	19.8
7	D-1	179	39.32	33.21	9.89	15.53	0.069	0.98	0.99	1.10	1.184	1.482	1.010	1373.6	1379.0	1387.1	13.5
8	D-2	350	38.89	34.69	9.85	14.32	0.15	0.71	1.70	0.83	1.121	1.405	0.994	1377.2	1382.6	1391.6	14.4
9	F-1	2000	39.00	34.87	7.39	16.61	0.18	0.42	0.70	0.90	1.118	1.330	0.901	1370.0	1377.2	1384.4	14.4
10	F-2	900	36.89	33.46	8.15	16.16	0.24	0.98	3.42	0.75	1.103	1.346	0.908	1335.8	1348.4	1362.8	27.0
11	G-1	750	37.42	32.85	10.19	16.84	0.27	0.67	0.74	0.99	1.139	1.449	0.958	1365.5	1371.8	1379.0	13.5
12	G-2	750	35.52	33.09	11.66	16.53	0.29	0.60	1.47	0.98	1.073	1.426	0.951	1361.0	1368.2	1375.4	14.4
13	H-1	350	38.97	31.17	9.99	16.58	0.21	0.49	0.62	1.39	1.250	1.571	1.025	1388.9	1394.3	1402.4	13.5
14	H-2	350	37.53	30.30	11.00	18.00	0.26	0.53	1.39	1.49	1.239	1.602	1.005	1360.1	1373.6	1388.9	28.8
15	I-1	2536	38.08	32.95	9.72	16.39	0.084	0.63	0.86	1.38	1.156	1.451	0.969	1361.0	1377.2	1390.7	29.7
16	I-2	1036	37.03	33.02	9.71	17.25	0.088	0.53	0.98	1.26	1.121	1.416	0.930	1373.6	1382.6	1393.4	19.8
17	J-1	1080	36.03	36.94	7.41	16.90	0.29	0.85	0.89	0.54	0.975	1.176	0.807	1326.8	1334.9	1344.8	18.0
18	J-2	1380	37.48	35.60	7.01	17.02	0.20	0.49	0.80	0.58	1.053	1.250	0.845	1332.2	1343.0	1353.8	21.6
19	K-1	1280	36.66	35.77	11.72	13.49	0.35	0.46	0.68	1.00	1.025	1.353	0.982	1345.7	1353.8	1359.2	13.5
20	K-2	1250	37.11	33.87	11.86	14.27	0.28	0.78	0.82	1.03	1.096	1.446	1.017	1362.8	1370.0	1377.2	14.4

续表 1

终渣 No.		BF $V_s$ /m <sup>3</sup>	CaO /%	SiO <sub>2</sub> /%	MgO /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	MnO /%	FeO /%	TiO <sub>2</sub> /%	S /%	$R_2$	$R_3$	$R_4$	变形温度 $T_1$ /℃	软化温度 $T_2$ /℃	流动温度 $T_3$ /℃	软熔温差 $\Delta T$ /℃
21	L-1	2500	37.83	34.51	8.56	15.22	0.95	0.71	1.46	0.87	1.096	1.344	0.933	1356.5	1366.4	1373.6	17.1
22	L-2	2500	39.44	33.31	8.84	15.12	0.16	0.42	1.70	1.04	1.184	1.449	0.997	1371.8	1379.0	1389.8	18.0
23	M-1	300	39.30	32.58	10.44	14.08	0.30	0.35	0.74	1.28	1.206	1.527	1.066	1370.9	1378.1	1385.3	14.4
24	M-2	350	36.54	35.80	10.35	13.65	0.30	0.49	1.13	1.20	1.021	1.310	0.948	1350.2	1357.4	1365.5	15.3
25	N-1	4063	40.46	33.38	8.38	15.35	0.28	0.42	0.55	1.18	1.212	1.463	1.002	1389.8	1395.2	1402.4	12.6
26	N-2	4350	40.50	33.71	8.12	15.08	0.28	0.42	0.60	1.01	1.201	1.442	0.997	1394.3	1400.6	1407.8	13.5
27	O-1	380	38.29	33.95	8.32	17.44	0.14	0.46	0.52	0.82	1.128	1.373	0.907	1398.8	1409.6	1422.2	23.4
28	O-2	2500	37.32	34.48	8.07	17.44	0.48	0.46	0.44	0.97	1.082	1.316	0.874	1353.8	1362.8	1383.5	29.7
29	P-1	422	40.15	32.38	7.43	16.32	0.27	0.46	0.74	1.36	1.240	1.469	0.977	1406.0	1415.0	1427.6	21.6
30	P-2	497	40.22	32.40	7.82	16.03	0.26	0.35	0.72	1.37	1.241	1.483	0.992	1389.8	1398.8	1412.3	22.5
最小值			35.52	30.30	7.01	13.49	0.069	0.28	0.44	0.54	0.975	1.176	0.807	1326.8	1334.9	1344.8	12.6
平均值			38.30	33.776	9.173	15.812	0.262	0.571	0.997	1.066	1.137	1.409	0.959	1365.1	1373.4	1383.3	18.3
最大值			41.75	36.94	11.86	18.00	0.95	0.98	3.42	1.49	1.283	1.602	1.066	1406.0	1415.0	1427.6	29.7

图1 高炉终渣熔点  $T_2$  与炉渣二元碱度  $R_2$  的关系图4 高炉终渣熔点  $T_2$  与炉渣(MgO)含量的关系图2 高炉终渣熔点  $T_2$  与炉渣三元碱度  $R_3$  的关系图5 高炉终渣熔点  $T_2$  与炉渣( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )含量的关系图3 高炉终渣熔点  $T_2$  与炉渣四元碱度  $R_4$  的关系图6 高炉终渣软熔区温度差  $\Delta T$  与炉渣( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )含量的关系



## 4.2 流动性(黏度)测定结果及分析

所采集的 30 炉生产高炉终渣流动性(黏度)测定结果如图 7 所示。从图中看出:(1)随温度下降炉渣黏度增大,当下降到某一温度值或温度范围(即熔性温度)后,温度再下降黏度则急剧增大;(2)大多数渣均表现为“短渣”特征。比较 30 炉渣,图中从左至右,黏度最小的为 M-2 渣,表现为“短渣”稍偏“长”特征,然后从左至右黏度逐渐增大,渣型特征明显向“短渣”转化。黏度较大的有 H-2 渣、G-1 渣和 H-1 渣等,从渣型

看图右边渣明显表现为“短渣”特征,如 H-2 渣、H-1 渣、G-1 渣、A-1 渣、D-1 渣、D-2 渣、C-1 渣、N-1 渣、N-2 渣等。

在黏度—温度曲线上分别作斜率为 -1、倾角为 135°的切线,与黏度—温度曲线的交点所对应的温度即为熔性温度。据此求得所有 30 炉生产终渣的熔性温度如表 2 所示。从表中计算得出,所测定的 30 炉生产高炉渣的熔性温度范围为 1261~1367℃,平均 1320.7℃,高低差值 106℃。

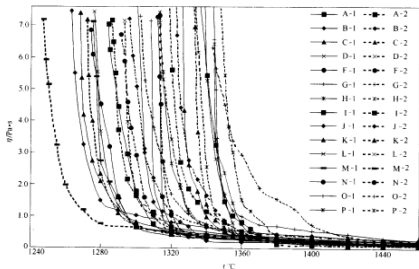


图 7 30 炉生产高炉终渣黏度—温度曲线

表 2 30 炉生产高炉终渣的熔性温度

终渣 No.	A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	C-2	D-1	D-2	F-1	F-2	G-1	G-2	H-1	H-2	I-1
熔性温度/℃	1351	1331	1331	1338	1340	1342	1358	1346	1296	1308	1353	1367	1360	1361	1306
终渣 No.	I-2	J-1	J-2	K-1	K-2	L-1	L-2	M-1	M-2	N-1	N-2	O-1	O-2	P-1	P-2
熔性温度/℃	1297.5	1279.5	1313	1281	1287	1290	1301	1286	1261	1320	1321	1317	1320	1329.5	1329

图 8 为所有 30 炉生产高炉终渣熔性温度与炉渣碱度 ( $R_2$ 、 $R_3$ )、MgO 含量 (% MgO) 和  $Al_2O_3$  含量 (%  $Al_2O_3$ ) 的关系。显著性分析表明,炉渣二元碱度  $R_2$ 、三元碱度  $R_3$  显著影响炉渣的熔性温度, $Al_2O_3$  含量 (%  $Al_2O_3$ ) 的影响较显著,而 MgO 含量 (% MgO) 的影响则不显著。随二元碱度  $R_2$ 、三元碱度  $R_3$  和 (%  $Al_2O_3$ ) 增加,炉渣熔性温度均升高。

## 5 结论

分别采集国内 15 家炼铁厂 30 炉生产高炉终渣样,进行了熔性性能和流动性(黏度)的测定研究,得到结论如下。

(1) 所采集的 30 炉生产高炉终渣成分波动范围为:二元碱度为 0.975~1.283,平均 1.137;三元碱度为 1.176~1.602,平均 1.409;四元碱度为 0.807~1.066,平均 0.959;(MgO) 含量为 7.01%~11.86%,平均 9.173%;( $Al_2O_3$ ) 含量为 13.49%~18.00%,平均 15.812%。说明近年来国内高炉渣中 ( $Al_2O_3$ ) 含量有了明显的升高。

(2) 所采集的 30 炉生产高炉终渣熔性性能温度范围为:变形温度  $T_1$  为 1326.8~1406.0℃,平均 1365.1℃;软化温度即熔点  $T_2$  为 1334.9~1415.0℃,平均 1373.4℃;流动温度  $T_3$  为 1344.8~1427.6℃,平均 1383.3℃;软熔区间温差  $\Delta T$  为 12.6~29.7℃,平均 18.3℃。

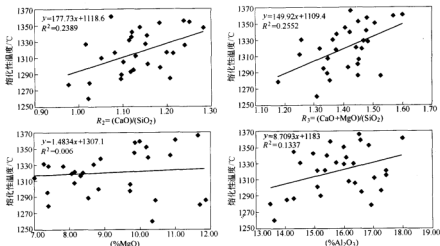


图8 高炉终渣熔化性温度与炉渣二元碱度  $R_2$ 、三元碱度  $R_3$ 、 $\text{MgO}$  含量 ( $\% \text{MgO}$ ) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 ( $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的关系

(3) 炉渣碱度显著影响炉渣熔点  $T_2$ ，随二元碱度  $R_2$ 、三元碱度  $R_3$ 、四元碱度  $R_4$  增加炉渣熔点  $T_2$  升高；而熔点  $T_2$  与炉渣 ( $\text{MgO}$ ) 含量、( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 含量的关系则不显著；( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 含量显著影响炉渣软熔区温差  $\Delta T$ ，随 ( $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 增加炉渣软熔区温差  $\Delta T$  增大。

(4) 黏度测定结果表明，所采集的 30 炉生产高炉终渣基本上表现为“短渣”特征，其熔化性温度范围为  $1261 \sim 1367^\circ\text{C}$ ，平均  $1320.7^\circ\text{C}$ ，高低差值  $106^\circ\text{C}$ 。炉渣二元碱度  $R_2$ 、三元碱度  $R_3$  显著影响炉渣的熔化性温度， $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 ( $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的影响较显著，而  $\text{MgO}$  含量 ( $\% \text{MgO}$ ) 的影响则不显著。随二元碱度  $R_2$ 、三元碱度

$R_3$  和 ( $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 增加，炉渣熔化性温度均升高。

### 参考文献

- 1 吴胜利, 林鸿, 杨世山. 降低高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  高炉渣黏度的实验研究. 中国稀土学报, 2000, 18 (专辑): 384~387
- 2 吴胜利, 林鸿, 杨世山. 高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  高炉渣脱磷性能. 北京科技大学学报, 2000, 22 (增刊): 72~74
- 3 祁四清. 高 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 高炉渣冶炼性能的实验研究. [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2003
- 4 陈军. 国内高 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 高炉渣冶金性能的实验研究. [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2007. 03.

# 二氧化碳—氧气混合喷吹炼钢的初步研究<sup>\*</sup>

新任杰 朱 荣 尹振江 韩丽辉

(北京科技大学)

**摘 要:** 通过冶金反应的热力学分析、热平衡计算及热态实验,研究了采用  $\text{CO}_2$  与  $\text{O}_2$  混合喷吹炼钢工艺。对喷吹过程中金属熔体内的脱碳过程、铁液、炉渣及炉气成分及温度的变化进行了测试及分析。初步分析了在保证炉内热量供给时,  $\text{CO}_2$  与  $\text{O}_2$  混合喷吹炼钢工艺的可能性。

**关键词:** 炼钢 二氧化碳 氧气 环保

## The Basic Research of Steelmaking with $\text{CO}_2$ and $\text{O}_2$ Mixed Blowing

Jin Renjie Zhu Rong Yin Zhengjiang Han Lihui

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** This task get across the physical chemistry analyse and the hot-form experiment, researching adopt the gas-liquid multiphase balanceable energetics and dynamics by using  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  mixed-blowing, and the decarbonization disciplinary inside the metal melt in the blowing process; Proving up the composition and temperature diversification disciplinary of iron and gas in the process of smelt. Approving the feasibility of the mixing blowing by using  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  in the technics of steel-making, offering the theory gist of  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$  mixing blowing technics of steelmaking.

**Keywords:** steelmaking  $\text{CO}_2$  oxygen environmental protection

### 1 引言

全球气候受温室气体影响严重,作为温室气体的主要气体  $\text{CO}_2$  因排放量巨大而受到重视<sup>[1,2]</sup>。特别是2005年2月16日《京都议定书》的正式生效,这一问题更显突出。目前我国已是世界第二大  $\text{CO}_2$  排放国,预计在2025年将是世界第一大国  $\text{CO}_2$  排放国。钢铁工业由于其能源密集型特点而成为  $\text{CO}_2$  排放的大户。据有关资料介绍,每生产1 t钢,采用高炉流程将排放2.5 t的  $\text{CO}_2$ ,电炉流程则要排放0.5 t的  $\text{CO}_2$ 。2004年全球钢产量超过10亿t,全球钢铁工业  $\text{CO}_2$  的年排放量在20亿t左右,占全球  $\text{CO}_2$  排放量的10%~15%。我国是世界钢产量的大国,钢铁行业每年的  $\text{CO}_2$  排放量在7亿t左右<sup>[3-5]</sup>。

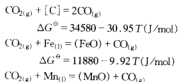
解决这一问题的方法不外乎两种:其一是采用新技术提高能源的利用效率,减少  $\text{CO}_2$  的排放;其二是开发  $\text{CO}_2$  的回收技术,实现  $\text{CO}_2$  的循环利用。 $\text{CO}_2$  的回收及利用技术近年已获得重大进展<sup>[6,7]</sup>。在石化行业,已经从气体排放中回收  $\text{CO}_2$  生产化工产品,或经过处理获得液化的  $\text{CO}_2$ ,用于医药、食品加工等领域。

钢铁企业主要是各种炉窑的烟气排放,其中  $\text{CO}_2$  排放浓度高的石灰窑、轧钢加热炉、炼钢电炉等  $\text{CO}_2$  的回收,在技术上基本解决。而其中石灰窑产生的煤气中  $\text{CO}_2$  的浓度达到40%以上,最易处理回收,且国内外均已成功利用的企业<sup>[8,9]</sup>。将石灰窑生产排放的  $\text{CO}_2$  收集并液化处理<sup>[8]</sup>,这为  $\text{CO}_2$  在冶金行业的循环利用提供了基本条件。

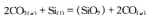
本文通过热力学分析、小型实验及热平衡计算,探讨二氧化碳和氧气混合喷吹炼钢工艺的可行性。

### 2 热力学分析

二氧化碳气体属弱氧化性气体。但根据热力学初步分析,在炼钢温度下,以下反应是完全可进行的,二氧化碳气体与C、Fe、Mn及Si反应生成氧化物,如直接氧化反应<sup>[10,11]</sup>:



$$\Delta G^{\ominus} = -125469 + 174.05 T (\text{J/mol})$$



$$\Delta G^{\ominus} = -3577967 + 357.27 T (\text{J/mol})$$

而间接氧化反应仍以 $(\text{FeO})$ 形式参与进行,与纯氧喷吹的传氧机理是一致的。

文献[10,11]认为在二氧化碳较高的混合气体喷入铁液中,铁液的脱碳反应受以下反应的综合控制:



$$\Delta G^{\ominus} = 34580 - 30.95 T (\text{J/mol})$$



$$\Delta G^{\ominus} = -17166 - 42.5 T (\text{J/mol})$$



$$\Delta G^{\ominus} = -161945 + 87 T (\text{J/mol})$$

当 $\text{CO}_2\text{-O}_2$ 混合气体喷入铁液时,熔体中不同 $[\text{C}]$ 浓度随喷吹混合气体中 $P_{\text{CO}_2}$ 的升高,碳浓度迅速下降。

从图1中看到,采用不同比例的 $\text{CO}_2/\text{O}_2$ ,脱碳速度不同,但均在15 min内接近终点碳。同时从图2看到,氧气浓度低于一定值后,熔池温度下降,氧化反应以吸热反应为主。因此控制 $\text{CO}_2/\text{O}_2$ 的比例是保证熔池温度达到出钢温度的关键。

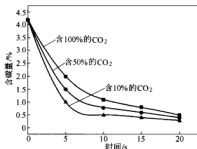


图1 时间与含碳量的关系

### 3 初步实验研究

实验在10 kg感应炉上进行,炉内装入10 kg生铁。将生铁熔化后,实验在1500℃、1600℃下采用常

温二氧化碳气体与氧气以不同比例混合,通过钢管插入金属熔池,测定熔池的脱碳速度及熔池温度变化。通过测量得到不同比例 $\text{CO}_2/\text{O}_2$ 下,含碳量与时间的关系(如图1所示)和不同比例 $\text{CO}_2/\text{O}_2$ 下,含碳量与温度的关系(如图2所示)。

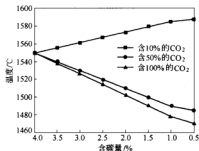


图2 含碳量与温度的关系

## 4 热平衡计算及分析

### 4.1 初始条件确定

假设炼钢车间的钢种及原辅材料使用量,再进行物料平衡和热平衡计算,表1~表3分别确定了钢种、铁水、废钢和终点钢水成分设定、原材料成分及其他物料平衡量。

表1 钢种、铁水、废钢和终点钢水成分设定

成分/%	C	Si	Mn	P	S
类别					
Q235A	0.18	0.25	0.55	≤0.045	≤0.050
铁水设定值	4.20	0.80	0.60	0.200	0.035
废钢设定值	0.18	0.25	0.55	0.030	0.030
终点钢水设定值	0.10	0	0.18	0.020	0.021

表2 原材料成分

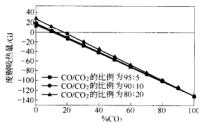
成分/%	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C	灰分	挥发分
类别													
石灰	88.00	2.50	2.60	1.50	0.50		0.10	0.06	4.64	0.10			
萤石	0.30	5.50	0.60	1.60	1.50	88.00	0.90	0.10		1.50			
生白云石	36.40	0.80	25.60	1.00					36.20				
炉衬	1.20	3.00	78.80	1.40	1.60						14.00		
焦炭										0.58	81.50	12.40	5.52

表3 其他物料平衡量

名 称	参 数
终渣碱度	%CaO/%SiO <sub>2</sub> = 3.5
萤石加入量	为铁水量的 0.5%
生白云石加入量	为铁水量的 2.5%
炉衬蚀损量	为铁水量的 0.3%
终渣Σ(FeO)含量 (设(FeO) = 1.35(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ))	15%, (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/Σ(FeO) = 1/3 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 5%, (FeO) = 8.25%
烟尘量	为铁水量的 1.5% (FeO 75%, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%)
喷溅损失	为铁水量的 1%
渣中铁损	为渣量的 6%
炉气中自由氧含量	0.5% (体积比)
气化去硫量	占总去硫量的 1/3
废钢量	由热平衡计算确定

## 4.2 计算结果及分析

吹炼过程主要是以脱碳能力来衡量,所以喷入 CO<sub>2</sub> 后其主要反应为  $\text{CO}_{2(g)} + [\text{C}] = 2\text{CO}_{(g)}$ , 此反应虽然在炼钢温度下可以进行,但它是一个吸热反应,减少了废钢加入量。废钢吸收的热量与 CO<sub>2</sub> 关系如图 3 所示。

图3 废钢吸收的热量与 CO<sub>2</sub> 关系

由图中可以看出,在混合喷吹的过程中,如果不加废钢,CO<sub>2</sub> 的喷吹比例可以达到 13%,当 CO<sub>2</sub> 的比例大于 13%时,由于热量不足使得此过程无法在转炉炼钢炉中正常进行。

在计算参数中并没有设定金属中 [C] 的氧化产物的值,因为预设炉气中 CO/CO<sub>2</sub> 的关系是一个经验值,根据炉料等条件的改变而改变。在前边的计算中假设炉气 CO/CO<sub>2</sub> 的比例为 90:10。在图 3 还有为对这个值做一些改变后来研究 CO<sub>2</sub> 与废钢吸热量之间的关系。

可以看到,均随着 CO<sub>2</sub> 的增加,废钢吸热量不断增加,但在相同的废钢吸热量的情况下,CO/CO<sub>2</sub> 比例增加可以提高 CO<sub>2</sub> 的吹入量,这为我们根据不同的炉料吹入不同的 CO<sub>2</sub> 提供了条件。只有在电弧炉炼钢中有电或燃料补充能量,在电弧炉炼钢中才可以吹入更多

的 CO<sub>2</sub>。

## 4.3 CO<sub>2</sub> 在炼钢工艺的应用

由于在电弧炉中可以通过电能来提供(或补充)热量,这对 CO<sub>2</sub> 在电弧炉中的应用提供了可能性,在图 3 中可以看到,炉内剩余的热量随着 CO<sub>2</sub> 的增加不断减少,由图 4 可以看出在 10% CO<sub>2</sub> 喷吹的作用下其铁水比与需求热量的关系。

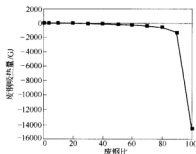
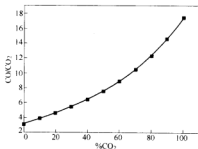


图4 废钢比与废钢吸热量的关系

## 5 CO<sub>2</sub> 与 CO/CO<sub>2</sub> 的关系

通过计算炉气中 CO 的浓度随着喷入 CO<sub>2</sub> 比例的增加而增加,其关系如图 5 所示。真空状态下实际测量 CO 的浓度变化也证实了这点。

图5 CO<sub>2</sub> 与 CO/CO<sub>2</sub> 的关系

在转炉中增加 CO<sub>2</sub> 的输入量,烟气中的 CO 增加,可提高煤气质量。在电弧炉炼钢中通入二氧化碳—氧气混合气体,随着 CO<sub>2</sub> 浓度的增加,炉气中的 CO 浓度也增加,如采用二次燃烧技术,可使废钢加速熔化。

## 6 结论

根据热平衡计算及初步实验可以得出:在炼钢过程喷入一定浓度的 CO<sub>2</sub> 气体后,同样可脱除钢中的碳,达到冶炼目的。

在转炉炼钢中,喷入含 13% 以内的 CO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 混合气体,能满足炼钢过程的热量要求,但是以减少变

钢的加入量为代价的。不过采用  $\text{CO}_2\text{-O}_2$  混合喷吹炼钢工艺增加了煤气的热焓。

在电弧炉炼钢中由于有热量的补充和二次燃烧的应用使得在吹炼中喷入一定量  $\text{CO}_2$  是完全可能的。

### 参考文献

- 1 Grimston M C, Karakoussis B, Fouquet R, et al. The European and global potential of carbon dioxide sequestration in tackling climate change. *Climate Policy*, 2001, (1): 155
- 2 Hashimoto K, Yamazaki M. Materials for global carbon dioxide recycling. *Corrosion Science*, 2002, 44: 371
- 3 Osamu Iimura. 日本钢铁工业环境保护措施. 钢铁, 2003, 38 (Suppl.): 28
- 4 Jungen A Philipp. 欧洲和德国的钢铁工业的环保现状和发展. 钢铁, 2003, 38 (Suppl.): 14
- 5 杨晓东, 张玲. 钢铁工业温室气体排放与减排. 钢铁, 2003, 38 (Suppl.): 89
- 6 谢方友, 朱明乔.  $\text{CO}_2$  的综合利用研究进展. 化工生产与技术, 2003, (3): 30~33
- 7 刘玉清. 烟道气回收  $\text{CO}_2$  工艺评述. 石油化工设计, 2001, (2): 45
- 8 吴东光, 王海军. 石灰竖窑烟生治理和  $\text{CO}_2$  回收新途径的探索与实践. 冶金环境保护, 2000, (5): 54~55
- 9 韶钢项目组. 变压吸附回收石灰窑尾气二氧化碳. 冶金环境保护, 2001, (5): 15~16
- 10 野村宏一, 森一美. 高炭素领域における溶鉄の脱炭反応機構に関する研究. 鉄と鋼, 1971, (9): 1468~1473
- 11 野村宏一, 森一美. 低炭素領域における溶鉄の脱炭反応機構に関する研究. 鉄と鋼, 1972, (1): 30~40

# 入炉铁水对转炉炉料结构的影响

王 佳 田乃媛 徐安军 贺东风

(北京科技大学)

**摘 要:** 铁水的物理热与化学热是转炉炼钢的基本热源,但目前国内部分钢厂转炉入炉铁水的温度和成分不稳定。计算分析表明,提高铁水的入炉温度可以作为减少转炉冶炼铁水消耗的有效手段,但铁水中硅含量的升高会使石灰消耗量和总渣量增加,降低转炉的有效利用热,应保持适度的铁水硅含量。

**关键词:** 铁水 温度 成分 废钢比

## The Effect of Hot Metal on the Structure of Charging in BOF

Wang Jia Tian Naiyuan Xu Anjun He Dongfeng

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The physical heat and chemical heat of hot metal is the basic source of heat in BOF, but the temperature and composition of hot metal is not steady in some steel works. After some calculations and analysis, it shows that increasing the temperature of hot metal is an efficiency method to reduce the consumption of hot metal. But along with the increase of silicon, the consumption of lime and the total slag weight will be enhanced, and the effectively used heat will be lowered, so the content of silicon in hot metal should be kept within measure.

**Keywords:** hot metal temperature composition proportion of scrap

## 1 引言

氧气转炉炼钢主要原料为铁水和废钢,其中铁水一般占转炉装入量的 70%~100%,而且铁水的物理热与化学热也是转炉炼钢的基本热源。因此,对入炉铁水温度和化学成分必须有一定的要求<sup>[1]</sup>。

近些年来,随着钢铁工业的不断发展,各钢铁企业纷纷扩大产能,在生产能力得到提高的同时,钢铁厂内部的物流组织也变得越来越复杂。目前国内部分转炉钢厂所面临的一个问题就是转炉所需铁水的调配比较混乱,经常会出现倒包的情况,造成入炉铁水的温度和成分不稳定,给转炉的冶炼和炉料结构带来影响,同时也不利于整个车间的生产协调。本文通过构建的转炉炉料优化评估软件对转炉入炉铁水的温度和成分予以分析,进而得出转炉入炉铁水对转炉炉料结构的影响。

## 2 模型构建及主要参数的设定

1959年,美国 Jones & Laughlin 钢铁公司首先利用计算机计算转炉供氧量和冷却剂用量,对转炉冶炼实行静态控制<sup>[2]</sup>。随后,很多国家相继采用计算机系统对转炉炼钢进行辅助控制。本文所设计的转炉炉料优化评估软件是按照已知的原辅料条件和预定的吹炼

终点温度以及含碳量,对转炉炼钢过程进行物料平衡和热平衡分析,计算吹氧量、冷却剂加入量、造渣材料以及其他原材料加入量,寻找最佳原料配比,同时根据现场实际操作工艺确定冶炼方案(包括造渣制度、喂吹制度等),最终为转炉冶炼工艺提供参考意见。模型的基本构建思路如图 1 所示。

模型进行计算分析时所采用的主要参数如表 1 所示。表 1 中数据引自国内某转炉钢厂生产所使用的各金属料成分的平均值。在实际生产中,此钢铁厂各金属料的温度和成分波动都很大。其中,铁水入炉温度最低为 1240℃ 左右,最高为 1310℃ 左右,同时冶炼中有大约 10% 的炉次兑入铁水的硅含量高于 0.6%。铁水成分和温度的波动会造成转炉其他冶炼工艺参数的变化,在一定程度上影响转炉生产。



图 1 转炉炉料优化评估软件建模思路

通过转炉炉料优化评估软件的计算,为研究入炉铁水对转炉冶炼和炉料结构的影响提供相关的基础信息,以利转炉冶炼顺利进行。

表1 转炉冶炼时加入的金属料成分

类别	C/%	Si/%	Mn/%	P/%	S/%	其他
铁水成分	4.5	0.48	0.15	0.11	0.037	0
废钢成分	0.2	0.5	1.5	0.045	0.045	0
钢水成分	0.2	0	0.15	0.02	0.035	0
生铁块成分	4.5	0.6	0.15	0.11	0.05	0

### 3 铁水温度的影响

转炉冶炼的热量基本来源于铁水的物理热和化学热,在化学热一定的情况下,铁水的物理热是决定冶炼能否顺利进行的关键因素。铁水温度的高低是带入转炉物理热多少的标志,铁水温度低会造成钢水后吹严重,吹损大,钢铁料消耗高,成本高,钢水质量无保障,炉龄下降等后果。通常高炉的出铁温度在1350~1450℃<sup>[1]</sup>,因铁水在运输和待装过程中散失热量,所以部分钢厂的铁水入炉温度比较低,给转炉冶炼带来许多不便。

图2a为铁水入炉温度与转炉废钢比的关系,图2b为铁水入炉温度与转炉铁钢比的关系。

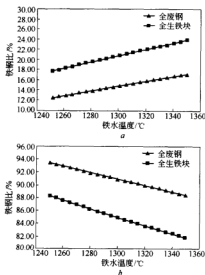


图2 铁水温度与转炉废钢比(a)和铁钢比(b)的关系

随着铁水入炉温度的升高,转炉冶炼的废钢比会升高,铁钢比会降低,从而降低铁水消耗,增加冷料的使用量。按照表1中所列数据进行计算,铁水温度每升高5℃,可多加入废钢2.5 kg/t。

热效率表现出转炉冶炼时热量的利用率,如果不计算炉渣带走的热量,则热效率 $\eta$ 可以用下面的公式

来表示<sup>[3]</sup>:

$$\eta = \frac{\text{钢水物理热} + \text{废钢吸热}}{\text{热收入总值}} \times 100\% \quad (1)$$

图3为铁水温度与转炉热效率的关系。从图3中可知,铁水入炉温度的变化并不会对转炉的热效率产生太大的影响。铁水入炉温度不同,只是造成了铁水带入转炉的物理热不同,而这部分物理热主要起到了熔化冷却剂的作用。冷却剂加入量变化带来的吨钢炉渣总量和吨钢炉气总量在总物料支出中所占比例的变化较小,这部分热量损失在总热量支出中所占比例的变化也不明显。

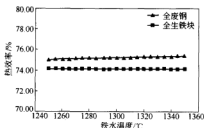


图3 铁水温度与转炉热效率的关系

因此,增加铁水入炉温度对转炉冶炼是有利的。铁水入炉温度的提高可以提高转炉的废钢比,增加冷料的加入量,减少铁水的用量。同时,转炉冶炼的热效率也可以保持在基本稳定的水平。

### 4 铁水成分的影响

在铁水中的各元素成分中,C、Si元素是主要的发热元素,同时Si还是主要的成渣元素,所以生产中对炼钢铁水的成分有一定的要求。

虽然高炉生产的铁水含碳量在4.5%~5.4%之间波动,但随着钢铁企业炼铁和炼钢工艺的逐步成熟,铁水中碳含量的波动会很小,基本能够保持稳定,通常铁水中碳含量对于转炉冶炼的影响不是很大。

而铁水中的硅元素往往会对转炉冶炼产生很大的影响。近年来,一些炼钢厂为了提高产量,入炉铁水中硅含量均比较高,以此来提高废钢的加入量。而另一方面,高炉为了降低焦比,想方设法压低铁水中的硅(据测算铁水中每增加0.01%的硅,炼铁焦比上升0.5 kg),这种需求的不平衡导致了炼铁与炼钢工序之间的矛盾,不利于钢铁企业整体的生产组织与管理<sup>[4]</sup>。为此,研究铁水中硅含量变化给转炉冶炼带来的影响就显得尤为重要。

在氧气转炉冶炼过程中,硅元素与O<sub>2</sub>的化学反应为:[Si] + |O<sub>2</sub>| + 2(CaO) = (2CaO·SiO<sub>2</sub>)。该反应是一个放热反应,1.0 kg硅元素反应的热效应大约为30822 kJ/kg。



经过转炉炉料优化评估软件的计算可知铁水中硅含量变化给转炉冶炼带来的影响,如图4所示。

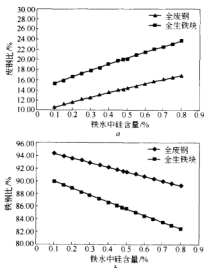


图4 铁水中硅含量与转炉废钢比(a)和铁钢比(b)的关系

随着铁水中硅含量的升高,在总热量收入中硅元素带入的热量所占的比例也升高,但这种升高的趋势逐渐平缓。

铁水中硅含量的升高会使转炉渣中的( $\text{SiO}_2$ )总量升高,而( $\text{SiO}_2$ )是转炉渣中的酸性物质。为了保证转炉冶炼的顺利进行和保护炉衬不受炉渣的侵蚀,必须在转炉冶炼过程中使炉渣保持一定的碱度,为此需要加入更多的石灰。而石灰是转炉冶炼主要的造渣剂,最后基本进入了转炉渣,所以硅元素反应产生的热量的利用率不高。经过计算,铁水中硅氧化产生的热量仅有约20%提供给金属液,而有80%的热量用于石灰的加热<sup>[5]</sup>。另外石灰的煅烧也需要大量能量,硅含量增加就意味着要提高石灰的加入量,从而消耗更多的能源,这对于钢铁厂的节能降耗是不利的。图5和图6分别为铁水中硅含量与石灰吨钢消耗量、吨钢总渣量的关系。

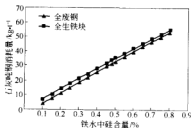


图5 铁水中硅含量与石灰吨钢消耗量的关系

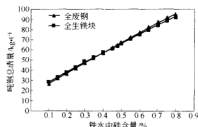


图6 铁水中硅含量与吨钢渣量的关系

随着铁水中硅含量的升高,石灰的加入量和转炉冶炼的总渣量都会提高。铁水中硅含量每升高0.05%,石灰消耗量增加3.1~3.7 kg/t,总渣量增加4.2~5.2 kg/t。表1中某钢厂铁水中平均Si含量为0.48%,如果按照理论计算的结果,则在冷却剂100%采用废钢的情况下消耗石灰31.44 kg/t,产生炉渣64.90 kg/t。在实际生产中,由于受到原料性质和现场操作情况的影响,石灰加入到转炉以后并不能得到充分利用,其利用率不能达到100%,所以实际生产中加入的石灰量比理论计算的结果多,从而也导致转炉冶炼的总渣量比理论计算的结果多。

铁水中硅含量高,炉渣量也会升高,炉渣带走的热量也增多,从而会降低转炉的热效率。图7中为铁水中硅含量与转炉热效率的关系。

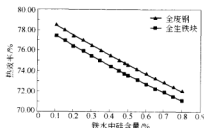


图7 铁水中硅含量与转炉热效率的关系

转炉在吹炼过程中,金属料中主要的杂质元素都将被氧化进入炉渣或炉气。炉渣和炉气总量的增多,会导致转炉冶炼过程中炉渣和炉气带走的物理热增多,从而进一步导致转炉的热效率下降。同时,当铁水中杂质元素含量较多时,金属的吹损率较大,从而导致炼钢钢铁料消耗增加。图8为铁水中硅含量与炼钢钢铁料消耗的关系。

国家环保总局2006年发布的《中华人民共和国环境保护行业标准》中规定的炼钢吨钢铁料消耗—级标准为 $\leq 1070$  kg/t,二级标准为 $\leq 1080$  kg/t<sup>[6]</sup>。目前国内某钢厂生铁块在冷却剂中的比例达到了90%,从图8中可以看出,为了使炼钢钢铁料消耗达到—级标准,铁水中硅含量应该在0.4%以下。

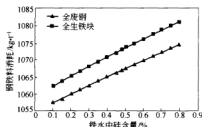


图8 铁水中硅含量与炼钢钢铁料消耗的关系

通过以上相关的计算分析可以得知,无论从节能或从炼钢工艺要求出发,转炉所用铁水中硅含量都不能太高。炼钢铁水含硅量既要保证高炉的顺行,也要考虑转炉冶炼的具体操作条件。

## 5 结论

(1) 提高铁水的入炉温度,利于提高转炉冶炼的废钢比,且铁水入炉温度的提高对于转炉的热效率并无太大的影响,可以作为减少铁水消耗的有效手段。

(2) 虽然高硅含量的铁水可以提高转炉冶炼的废

钢比,但是铁水中硅氧化产生的热量仅有约 20% 提供给金属液,而有 80% 的热量用于石灰的加热。增加铁水中的硅含量会导致石灰消耗量和总渣量增加,铁水中硅含量每升高 0.05%,石灰消耗量增加 3.1~3.7 kg/t,总渣量增加 4.2~5.2 kg/t,总渣量的增加会降低转炉的有效利用热,对转炉的节能降耗和降低生产成本均不利。

## 参考文献

- 1 王雅贞,张岩,张红文. 氧气顶吹转炉炼钢工艺与设备. 北京:冶金工业出版社,2001
- 2 Slatosky W J. End-point Temperature Control in LD Steelmaking. *Journal of Metals*, 1960, 12(3): 226~230
- 3 李传薪. 钢铁厂设计原理(下册). 北京:冶金工业出版社,1995
- 4 张震. 酒钢炼钢铁水适宜硅含量确定. *甘肃冶金*, 2005, 27(1): 39~40
- 5 刘文辉,李望祥,谢杰智. 炼钢铁水硅含量的确定. *炼钢*, 2002, 18(2): 45~47
- 6 国家环境保护总局. HJ/T189—2006 中华人民共和国环境保护行业标准. 北京:中国环境出版社,2006

# 100 t 竖式电炉高热装铁水比的工艺研究

舒 赞<sup>1</sup> 朱 荣<sup>1</sup> 吕冬瑞<sup>2</sup> 胡振邦<sup>3</sup> 孟献华<sup>3</sup>

(1 北京科技大学 2 中钢集团金信咨询有限责任公司 3 安阳钢铁公司)

**摘 要:** 安阳钢铁公司 100 t 竖式电炉采用 USB 集束供气技术, 使电炉铁水热装比达到 50% 以上, 本文分析了新工艺下不同热装铁水比对 100 t 电炉技术经济指标的影响。

**关键词:** 电炉炼钢 铁水热装 集束氧枪

## Research on High Hot-Metal Charging Ratio for 100 t Shaft EAF

Shu Yun<sup>1</sup> Zhu Rong<sup>1</sup> Lv Dongrui<sup>2</sup>

Hu Zhengbang<sup>3</sup> Meng Xianhua<sup>3</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Sinosteel Jinxin Consultation Co., Ltd.

3 Anyang Iron and Steel Co., Ltd.)

**Abstract:** USB coherent jet oxygen technic was used by 100t shaft EAF in April 2006, by using this technic, the hot-metal charging ratio exceed 50% for 100t shaft EAF. In this paper, the effect of different hot-charging metal ratio for technic economic target of 100t shaft EAF under the new technic are analysed.

**Keywords:** EAF steel-making metal hot-charging coherent jet oxygen lance

## 1 引言

近几年随着我国钢铁工业的快速发展, 电炉冶炼在钢铁生产中的地位越来越重要。而在电炉冶炼成本构成中, 钢铁料、电能、电极分别居于前 3 位, 约占炼钢成本的 75%。由此可见, 这三项是影响成本的关键因素, 因此降低炼钢成本首先应考虑降低这三项消耗。我国废钢严重短缺, 电费昂贵, 因此对炼钢的成本影响很大。所以寻找废钢替代品, 降低电耗以降低炼钢成本是电炉钢厂所面临的共同问题<sup>[1-3]</sup>。本文就安阳钢铁公司一炼轧厂 100 t 电炉炼钢电炉热装铁水工艺条件下, 采用 USB 氧枪后对冶炼指标的影响进行了研究。

## 2 热装铁水冶炼工艺技术条件

### 2.1 电炉工艺参数

安阳 100 t 竖式电炉工艺参数如表 1 所示。

表 1 安阳 100 t 竖式电炉主要工艺参数

项 目	技术参数	项 目	技术参数
公称容量/t	100	电压/V	550~990
最大炉容量/t	125	电压级数/级	1~12
变压器容量/MV·A	72	电极直径/mm	610
氧枪烧嘴/MW	5×3.0	氧枪氧流量 (标态)/m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	3000~6000

### 2.2 电炉热装铁水的方式及其特点

安钢一炼轧 100 t 竖式电炉在出钢侧与炉子中心线 30° 角的上部炉壳上设计了一个兑铁水口, 铁水经兑铁口兑入炉内。此种兑铁水方式与旋开炉盖将铁水直接兑入炉内的兑铁方式相比, 有如下优点: 可使铁水比较稳定的兑入炉中, 有效的防止了因碳氧剧烈反应而造成的喷溅; 而且用这种方式兑铁对电炉的操作 (送电、造渣等) 不产生影响, 缩短了热停时间, 从而提高了生产效率。但其缺点在于会使铁水产生较大的温降, 并且铁水车出铁口容易堵塞, 较难清理。

### 2.3 电炉用氧现状

随着安阳 100 t 电炉热装铁水比的增加, 炉内熔池的碳含量也不断增加。此时冶炼时间的长短取决于电炉的脱碳速度, 而原来的供气强度已经明显不能够满足炼钢的需要。而且随着油价的不断升高, 使用氧燃烧嘴会使得炼钢成本提高。因此为了提高电炉生产率和降低成本, 安钢与北京科技大学合作, 于 2006 年 4 月对其 100 t 电炉供气系统进行了改造, 用 4 支如壁 USB 集束射流氧枪代替了原有的氧燃烧嘴和炉内枪。

USB 集束射流氧枪的优点在于其射流长度比普

通氧枪长,能够更快的脱碳以及更快的升高熔池温度,而且也能显著提高氧气的利用率,从而达到降低冶炼成本、加快冶炼节奏的目的。

事实证明供氧系统改造以后,基本达到了预先的目标(表2)。

表2 系统改造前后冶炼指标对比

项 目	吨钢电耗 /kW·h·t <sup>-1</sup>	吨钢氧耗 (标态)/m <sup>3</sup> ·t <sup>-1</sup>	冶炼时间 /min	吨钢成本 /元
系统改造前	222	41	41	2306.026
系统改造后	197	46	62(含兑铁水 15 min)	2239.533

### 3 电炉热装铁水工艺分析

通过对安阳一炼轧厂100 t竖式电炉使用USTB集束供氧系统前后的150炉数据进行分析,得到了新工艺下不同热装铁水比情况下与电炉冶炼工艺的关系。

#### 3.1 热装铁水比与冶炼电耗的关系

在不加铁水的情况下,电弧炉冶炼电耗较高,吨钢电耗为400 kW·h/t左右。但随着铁水加入量的增加,铁水带入了大量物理热,同时C-O反应产生大量化学热,这样可以迅速地提高熔池温度,缩短废钢熔化时间,从而达到降低电耗目的。

由图1可知,在使用USTB集束供氧后,吨钢电耗随着铁水热装比下降的趋势比改造以前效果明显,吨钢电耗比改造前平均低了25 kW·h/t。这说明使用USTB集束供氧系统以后,氧气利用率提高,从而加速C-O反应,导致化学能与电能的置换比变高,从而电耗降低。

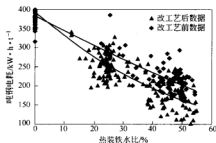


图1 改造工艺前后热装铁水比与吨钢电耗的关系

#### 3.2 热装铁水比与冶炼周期的关系

电炉冶炼周期随热装铁水比的变化而变化,如图2所示。在热装铁水比低于33%时,随着兑铁水比例增加,冶炼周期呈下降趋势;而当热装铁水比大于33%时,冶炼周期呈上升趋势。

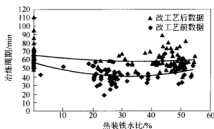


图2 改造工艺前后热装铁水比与冶炼周期的关系

分析其原因在于当热装铁水比较低时,冶炼速度的快慢主要决定于整个熔池的升温速度。增加热装铁水比无疑等于增加了熔池中的物理热和化学热,从而加快了电弧炉的冶炼速度。但随着热装铁水比的继续增加,熔池内的碳含量也不断增加,这时冶炼周期的长短已不再取决于熔池升温速度的快慢,而是决定于脱碳速度的快慢,也就是取决于供氧能力强弱,因此为了达到更好的冶炼效果,需要配备供氧能力强的氧枪。

而由图2可知,安阳100 t竖式在使用USTB集束供氧系统后,冶炼周期有所增长,主要是兑铁水采用铁水溜槽,对铁时间在10~20 min,兑铁水后才能供氧操作,此外:

- (1) 由于废钢质量较差,竖炉易卡料,影响了冶炼节奏;
- (2) 受连铸能力影响,钢包周转紧张,冶炼过程等钢包现象时有发生,影响了冶炼节奏;
- (3) 受公司铁水平衡影响,等铁现象时有发生,造成生产不连续,影响了冶炼节奏;
- (4) 受公司供氧能力平衡影响,电炉供氧的氧气压力不足,造成USTB集束射流系统不能达到设计要求,影响了冶炼节奏。

要解决冶炼周期的问题要从以上这些方面下手,改进配套设施,以确保不影响冶炼节奏。

#### 3.3 热装铁水比与吨钢氧耗的关系

由图3可以看出,与全废钢相比,随着热装铁水比增加至30%,吨钢氧耗明显降低。

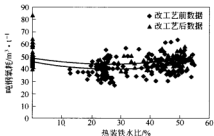


图3 改造工艺前后热装铁水比与吨钢氧耗的关系

在全废钢冶炼时,氧在炉中的行为较为复杂,在冶炼前期由于熔池较小,泡沫渣形成较晚,氧气的利用率很低。而兑入铁水后,加上炉内原有的留钢、留渣为炉内早期泡沫渣的形成创造了良好的条件,使炉内较早地达到了近似转炉的供氧状态,氧的利用率大幅度升高。部分热装铁水时泡沫渣形成早,废钢温度升高快,氧枪很容易将其周围的废钢熔化,能加速冶炼的进程,提高电能利用率。因此,在一定比例下,随着热装铁水比的增加,吨钢氧耗不升反降,是由于加铁水促使泡沫渣早形成、氧的利用率提高所产生的必然结果。

但当热装铁水比超过 30% 时,氧耗开始上升。分析其原因在于铁水量增大到一定的程度以后,脱碳反应成了限制性环节。此时氧气利用率虽高,但由于需要脱去的碳也增多,所以耗氧量会逐渐变大。

由图 3 可知,使用 USTB 集束供氧系统后,吨钢氧耗略有提高。相对于电价来说,氧气价格相对较低,所以如果能适当用氧气置换电能来降低成本上来说是可取的。

### 3.4 热装铁水比与冶炼成本的关系

从图 4 可以看出,安阳 100t 竖式电炉在使用 USTB 集束供氧技术后,冶炼成本明显降低。分析其原因在于:

(1) 采用炉壁纯氧枪取消了炉壁氧燃烧嘴,使得油耗降低;

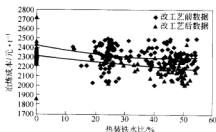


图 4 改造工艺前后热装铁水比与冶炼成本的关系

(2) 供氧强度提高,使得 C-O 反应化学能与电能置换比提高,降低了电耗;

(3) 纯供电时间缩短,使得电极消耗降低;

(4) 热装铁水比增高,使得废钢使用量减少。

### 3.5 热装铁水比与冶炼终点成分的关系

(1) 随着热装铁水比增加,钢中磷含量呈上升趋势。这与兑铁水后,电弧炉升温速度较快,与低温脱磷阶段的时间缩短有关;

(2) 热装铁水比增加后,终点残[Mn]增加明显。由于钢中碳含量的增加使得钢中氧含量相对降低,减少了[Mn]的氧化,降低了锰合金的消耗;

(3) 随着热装铁水比的增加,钢中残余元素含量呈线性下降。铁水作为电弧炉原料可以稀释废钢中的残余元素。

## 4 结论

(1) 安阳 100 t 竖式电炉在使用了 USTB 集束供氧系统后,原来最佳铁水热装比 35%<sup>[3]</sup> 的瓶颈已基本被消除,在高铁水比(>50%)的情况下依然能够达到较好的冶金效果;

(2) 通过统计分析,安阳 100 t 竖式电炉在使用了 USTB 集束供氧系统后,冶炼成本显著降低;

(3) 在使用新工艺后,电炉存在冶炼周期变长的问题。其根本原因在受到现有冶炼设备以及冶炼条件的影响制约。如果要缩短冶炼周期就必须对其进行改进。

## 参考文献

- 陈家祥,主编. 钢铁冶金学. 北京:冶金工业出版社,1990
- 赵向政,李京社. 铁水热装工艺的现状与前景. 宽厚板,2006,2(12):8~11
- 张殿军,靳秀礼,等. 100 t 竖式电弧炉兑铁水工艺. 特殊钢,2001,12(6):39~41

# 南钢 100 t 电弧炉用氧控制技术研究

危尚好<sup>1</sup> 李 晶<sup>1</sup> 周 剑<sup>2</sup>

(1 北京科技大学 2 南京钢铁集团)

**摘 要:** 针对南钢电弧炉炼钢用氧量偏高的情况,进行了现场调研。通过理论分析并结合其实际用氧工艺,提出了合理的供氧制度,提高了用氧效率,在电耗及冶炼周期基本不变的情况下,氧耗(标志)从  $43 \text{ m}^3/\text{t}$  降到了  $38 \text{ m}^3/\text{t}$  左右。  
**关键词:** 电弧炉炼钢 用氧技术 电耗 冶炼周期

## Research on the Control Technology of Oxygen Blowing for 100t EAF

Wei Shanghao<sup>1</sup> Li Jing<sup>1</sup> Zhou Jian<sup>2</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Nanjing Iron and Steel Group)

**Abstract:** The oxygen-blowing system has been studied in practice because of high oxygen consumption for the EAF of Nanjing Iron and Steel Group. Based on theoretical analysis and oxygen-blowing system in practice, an optimizing oxygen injection system was put forward. Oxygen consumption was lowered from  $43 \text{ Nm}^3/\text{t}$  to  $38 \text{ Nm}^3/\text{t}$  under the condition of same the electricity consumption and the tap-to-tap time.

**Keywords:** EAF steel making oxygen blowing electricity consumption tap to tap time

## 1 引言

目前电弧炉炼钢采用强化用氧工艺,电弧炉用氧量达  $32 \text{ m}^3/\text{t}$ ,某些电弧炉高达  $44 \text{ m}^3/\text{t}$ ,甚至更高<sup>[1]</sup>。供入大量氧气,带来了许多问题,如金属收得率下降、电弧炉导电横臂等设备氧化严重等。针对电弧炉如何高效、合理利用氧气问题,开发了一系列的用氧技术,如二次燃烧、炉壁烧嘴、炉门氧枪等技术。南钢 100 t 电弧炉氧量偏高,平均氧耗(标志)达  $43 \sim 45 \text{ m}^3/\text{t}$ ,为此有必要通过现场试验及理论分析,优化供氧制度,提高用氧效率。

## 2 南钢 100 t 电弧炉概况

南钢电炉厂配有一台公称容量为 100 t 的超高功率电弧炉,氧枪分布情况如图 1 所示。

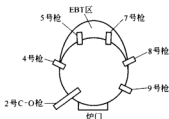


图 1 南钢电弧炉氧枪的分布

其氧枪主要有炉门水冷碳氧枪及炉壁小氧枪,不

使用氧燃烧嘴,氧枪按炉壁水冷板编号为:炉门碳氧枪为 2 号枪,其余炉壁氧枪分别为 4 号、5 号、7 号、8 号、9 号如图 1 所示。其中 4 号和 9 号枪使用较少,且共同使用一个气体流量计,5 号枪损坏后未启用,2 号枪即炉门碳氧枪在炉门侧开一小窗口操作,在冶炼过程中除出现故障外基本上是常开。

## 3 供氧制度优化试验研究

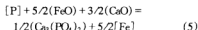
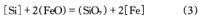
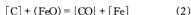
### 3.1 电弧炉内氧气的行为分析

电弧炉中的氧气来源主要有炉门氧枪,炉壁烧嘴和空气中带人的氧气。氧气进入电弧炉会与炉中的物质发生一系列反应,下面我们根据氧平衡对其中的一些主要反应进行简单描述。

由氧枪喷出的氧气直接冲击熔池,与熔池中钢液接触,会直接氧化钢液中的元素,其中主要发生的反应是:

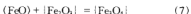


反应式(1)的产物  $\text{FeO}$  一部分保留在钢液中与其他杂质元素反应,另一部分进入渣中在钢渣界面氧化钢液中的杂质元素 C、Si、Mn、P 等,其反应式如下:



氧气对熔池的冲击会产生一定的飞溅,飞溅出的

FeO 液滴遇到吹入炉中的氧气发生如下反应:



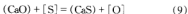
产物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  会进入烟尘排出炉外。

在熔池的渣层, FeO 还会与炉门氧枪喷入的碳粉发生反应式(2), 而且随着产物 CO 在渣层中的上升, 还有二次燃烧反应发生:



最后渣中没有反应的 FeO 随渣流出炉外。

此外, 造渣材料 CaO 还会与钢液中的 S 元素反应向熔池中提供少量的氧元素, 反应方程式如下:



综上所述, 输入电弧炉中的氧有炉门氧枪、炉壁烧嘴和空气中带人的氧气以及造渣材料提供的少量氧, 而输出电弧炉的氧则有烟气烟尘中的  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等氧化产物及未反应的氧气, 还有炉渣中的  $\text{FeO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等氧化产物。氧气在电弧炉中的作用主要有以下几点:

- (1) 切割废钢, 加速熔炼;
- (2) 提高脱碳速度, 缩短冶炼周期;
- (3) 辅助燃料燃烧, 充分利用燃料;
- (4) 与熔池中的元素反应, 调整成分的同时放出化学热, 节约能耗;
- (5) 搅拌熔池, 提高熔池的反应动力学条件;
- (6) 与喷吹的碳粉反应造泡沫渣。

### 3.2 电弧炉供氧制度的试验研究

#### 3.2.1 电弧炉供氧制度的制定

南钢 100 t 电弧炉的理论氧耗(标态)约为  $40 \text{ m}^3/\text{t}^{[2]}$ , 考虑到空气还要向炉内提供氧, 则需要由氧枪供给的理论氧量(标态)约为  $36 \text{ m}^3/\text{t}$ , 而实际上达到了  $45 \text{ m}^3/\text{t}$ 。入炉原料中铁水和生铁的总量基本相同约为 40 t, 生铁加入多则铁水加入少, 反之亦然。为了使南钢供氧制度规范化, 提高氧气利用率, 按生铁加入量制定了五种优化的炉门枪供氧方案, 如图 2 所示。

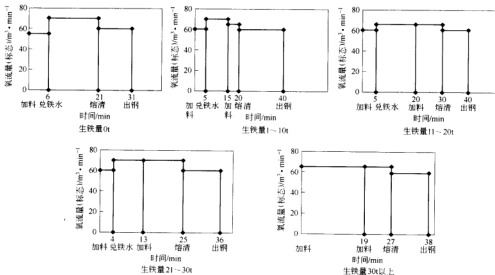


图 2 炉门枪供氧方案

#### 3.2.2 试验结果及讨论

入炉铁水和生铁总量基本相同, 即配碳量相同的情况下, 生铁加入量与总氧耗的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出随生铁加入量的增加, 总耗氧量增加。

相对铁水而言, 生铁是冷生料, 熔化还需要吸收热量, 所以炉料中生铁的比例越大, 总耗氧量就会越大。生铁每增加 1 t, 耗氧量(标态)增加约  $27 \text{ m}^3$ 。

电弧炉内不同期供氧情况如图 4 所示。从各炉分阶段的用氧量情况来看, 一般都是二次加料之前用氧

量最大, 熔清之后用氧量也较多。

兑铁水之前炉料的温度较低, 熔池也尚未形成, 此时若单纯吹入氧气, 氧气的助熔效果不理想, 因此这个阶段应尽量减少各枪吹氧流量。兑铁水之后, 形成熔池且熔池含碳量高, 这个阶段应加强供氧, 充分利用碳氧反应的化学能。二次加料到熔清阶段, 熔池碳含量降低, 应适当减少氧气吹入量。熔清之后, 既要喷碳造泡沫渣又要防止钢水过氧化, 所以此时氧气吹入量应适当。

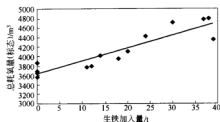


图3 配碳量基本相同的条件下,  
生铁加入量与总氧耗的关系

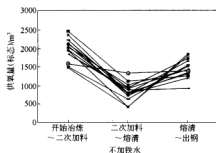
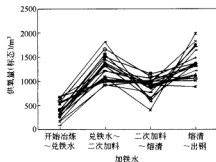


图4 电弧炉不同阶段供氧情况

采用提出的供氧制度后平均耗氧量有所下降,结果如图5所示。

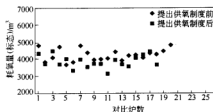


图5 优化前后用氧数据对比

由图5可以看出,按照优化方案供氧,平均氧消耗(标态)下降了约  $5 \text{ m}^3/\text{t}$ ,平均吨钢氧耗(标态)从  $43 \text{ m}^3/\text{t}$ 下降到了  $38 \text{ m}^3/\text{t}$ 。

#### 4 结论

通过试验得出以下结论:

- (1) 在生铁与铁水总量基本不变的条件下,随生铁比例的增加,氧耗增加;每增加  $1 \text{ t}$  生铁,耗氧量(标态)增加约  $27 \text{ m}^3$ ;
- (2) 电弧炉冶炼过程不同期,各氧枪供氧方式不同,有助于降低氧气消耗;
- (3) 针对不同铁水加入量,采用不同的供氧制度能够有效地提高氧气的利用率,使吨钢氧耗(标态)平均下降约  $5 \text{ m}^3/\text{t}$ 。

#### 参考文献

- 1 韩建淮,张琪池.电弧炉炼钢用氧量分析和热装铁水的用氧效果.江苏冶金,1997,(3):55-56
- 2 李翔.南钢100 t超高功率电弧炉强化用氧技术.炼钢,2001,17(2):34-37



# 马钢薄板坯连铸钢水钙处理的热力学计算

张广开 徐安军

(北京科技大学冶金与生态学院)

**摘 要:**针对马钢薄板坯连铸用 Q195 钢水做了热力学计算。计算表明,如果想在钙处理后得到液态的钙铝酸盐  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  需要使钢水中的钙与铝的浓度关系满足  $[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3 < 2.59 \times 10^4$ ,若要得到  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  需要使钢水中的钙与铝的浓度关系满足  $[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3 < 5.17 \times 10^5$ 。

**关键词:** 钙处理 浓度关系 热力学计算

## Thermodynamic Calculation of Calcium Treatment in Molten Steel in CSP Process of Ma Steel

Zhang Guangkai Xu Anjun

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Based on the data of Q195 molten steel for CSP continuous casting of Ma Steel, a series of calculations were finished. The result of the calculations shows that after the Ca-treatment the precondition of forming  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  is to control the concentration ratio of aluminum and calcium to  $[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3 < 2.59 \times 10^4$  and the precondition of forming  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  is to control the concentration ratio of aluminum and calcium to  $[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3 < 5.17 \times 10^5$ .

**Keywords:** Ca treatment concentration ratio calculation

## 1 引言

钙处理是 CSP 薄板坯连铸生产过程中不可缺少的精炼手段之一,钙处理关键控制参数是钢水中钙与铝含量的比值。钙加入钢液中与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物反应,加入比例不同可生成五种不同的钙铝酸盐,按钙的加入量由少到多的顺序它们依次为  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。表 1 为这几种夹杂物的列表。为了简单,本文将这五种钙铝酸盐记为:  $\text{CA}_6$ 、 $\text{CA}_3$ 、 $\text{CA}$ 、 $\text{C}_{12/7}\text{A}_7$  和  $\text{C}_3\text{A}$ 。由表 1 可以看出,钙处理后最理想的是生成  $\text{C}_{12/7}\text{A}_7$ ,因为它的熔点最低,最利于上浮去除。其次  $\text{C}_3\text{A}$  熔点也比较低它是保证钙处理效果的另外的一种产物。本文针对马钢 Q195 钢水,对钙处理后钢水中的钙、铝含量关系做了理论计算,得出了生成液态钙铝酸盐  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  和  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  钢水中钙与铝含量所要满足的理论关系式。

表 1 连铸过程中各种夹杂物的性能

夹杂物名称	分子式	熔点/℃	密度/ kg·cm <sup>-3</sup>	硬度/ MPa
刚玉	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2050	3.96	30000~45000
	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1535	3.04	
铝酸钙	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	1455	2.83	
	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1605	2.98	9300
	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	1750	2.91	11000
	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	1850	3.38	22000

## 2 钙处理涉及的主要化学反应平衡

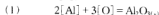
马钢所冶炼的 Q195 钢主要成分如表 2 所示。

表 2 Q195 钢水终点化学成分(%)

C	Si	Mn	P	S	O <sub>T</sub>	Al <sub>T</sub>	ε <sub>Al</sub>
0.04	0.077	0.32	0.012	0.006	0.0040	0.028	0.003

注:表中 Al<sub>T</sub> 代表总 Al 含量; O<sub>T</sub> 代表总 O 含量。

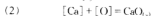
钙处理时以喂线的方式向钢水中喂入钙铁线,钙与钢水中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物发生反应,反应如下所述(主要数据来自文献[1]):



$$K_{\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}}}{a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{O}]}^3} \quad (1)$$

1600℃ 时平衡常数为:

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}} = 4 \times 10^{13}$$



$$K_{\text{CaO}(s)} = \frac{a_{\text{CaO}(s)}}{a_{[\text{Ca}]} a_{[\text{O}]}} \quad (2)$$

1600℃ 时平衡常数为:

$$K_{\text{CaO}} = 1.8 \times 10^8$$



$$K_{\text{Ca-Al}} = \frac{a_{(\text{CaO})_{\text{ads}}}^3 a_{[\text{Al}]}^2}{a_{[\text{Ca}]}^3 a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ads}}}} \quad (3)$$

式(1)和式(2)中,氧化物活度是以纯固态为标准态时  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的活度。将它们换成以假想纯液态为标准态,则式(1)和式(2)的平衡常数相应变为:

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})}}{a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

$$K_{\text{CaO}(\text{l})} = \frac{a_{\text{CaO}(\text{l})}}{a_{\text{Ca}} a_{\text{O}_2}} \quad (5)$$

因此:

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})}/K_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})} = a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})}/a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})} \quad (6)$$

$$K_{\text{CaO}(\text{l})}/K_{\text{CaO}(\text{s})} = a_{\text{CaO}(\text{l})}/a_{\text{CaO}(\text{s})} \quad (7)$$

根据文献[2,3],可得到在 1600℃ 下  $\text{CaO}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在两个标准态下的活度比:

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})}/a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})} = 0.14 \quad (8)$$

$$a_{\text{CaO}(\text{l})}/a_{\text{CaO}(\text{s})} = 0.098 \quad (9)$$

将式(8)、式(9)代入式(6)、式(7)中,可得 1600℃ 时:

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})} = K_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})} \times 0.098 = 4 \times 10^{13} \times 0.14 = 5.6 \times 10^{12}$$

$$K_{\text{CaO}(\text{l})} = K_{\text{CaO}(\text{s})} \times 0.14 = 1.8 \times 10^8 \times 0.098 = 1.76 \times 10^7$$

### 3 实现 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物变性的理论控制范围计算

钙与钢液中的氧化铝夹杂发生下面的反应<sup>[4]</sup>:



其平衡常数为式(3):

$$K_{\text{Ca-Al}} = \frac{a_{\text{CaO}}^3 a_{\text{Al}}^2}{a_{\text{Ca}}^3 a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})}}$$

由式(3)~式(5)可得:

$$K_{\text{Ca-Al}} = K_{\text{CaO}(\text{l})}^3 / K_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})} \quad (10)$$

1600℃ 时:

$$K_{\text{Ca-Al}} = (1.76 \times 10^7)^3 / (5.6 \times 10^{12}) = 9.7 \times 10^8$$

根据亨利定律:

$$a_{\text{Al}} = f_{\text{Al}} [\% \text{Al}], a_{\text{Ca}} = f_{\text{Ca}} [\% \text{Ca}]$$

而:

$$\lg f_{\text{Al}} = e_{\text{Al}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Al}}^{\text{S}} [\% \text{S}] + e_{\text{Al}}^{\text{P}} [\% \text{P}] + e_{\text{Al}}^{\text{C}} [\% \text{C}] + e_{\text{Al}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Al}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] + e_{\text{Al}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + e_{\text{Al}}^{\text{Ca}} [\% \text{Ca}] \quad (11)$$

$$\lg f_{\text{Ca}} = e_{\text{Ca}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Ca}}^{\text{S}} [\% \text{S}] + e_{\text{Ca}}^{\text{P}} [\% \text{P}] + e_{\text{Ca}}^{\text{C}} [\% \text{C}] + e_{\text{Ca}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Ca}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] + e_{\text{Ca}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} [\% \text{Ca}] \quad (12)$$

由文献[5]得:

$$e_{\text{Al}}^{\text{O}} = -1.98, e_{\text{Al}}^{\text{S}} = 0.035,$$

$$e_{\text{Al}}^{\text{P}} = 0.033, e_{\text{Al}}^{\text{C}} = 0.091,$$

$$e_{\text{Al}}^{\text{Si}} = 0.056, e_{\text{Al}}^{\text{Mn}} = 0.043,$$

$$e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = -0.047, e_{\text{Al}}^{\text{Ca}} = 0.056$$

$$e_{\text{Ca}}^{\text{O}} = -4.45, e_{\text{Ca}}^{\text{S}} = -1.33,$$

$$e_{\text{Ca}}^{\text{P}} = -4.0, e_{\text{Ca}}^{\text{C}} = -0.32,$$

$$e_{\text{Ca}}^{\text{Si}} = -0.11, e_{\text{Ca}}^{\text{Mn}} = -0.11,$$

$$e_{\text{Ca}}^{\text{Al}} = -0.072, e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} = -0.002$$

将上述活度相互作用系数值与表 2 中相应浓度项代入式(11)、式(12),可得:

$$f_{\text{Al}} = 1.003, f_{\text{Ca}} = 0.0129$$

因此:

$$a_{\text{Al}} = 1.003 [\% \text{Al}] \quad (13)$$

$$a_{\text{Ca}} = 0.0129 [\% \text{Ca}] \quad (14)$$

由表 1 可知,炼钢温度下只有  $\text{C}_3\text{A}(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$  与  $\text{C}_{12}\text{A}_7(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)$  两种为液态复合夹杂,故只针对这两种液态夹杂进行讨论。

钢液进行钙处理后,生成的  $\text{CaO}$  与残余的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在条件合适时可共同形成液态复合夹杂,易于上浮排除。根据文献[6]提供,1600℃ 下,如果要形成  $\text{C}_3\text{A}$  液态夹杂,则  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的活度(以假想纯液态为标准态)必须满足:

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})} = 0.1 \quad (15)$$

$$a_{\text{CaO}(\text{l})} = 0.2 \quad (16)$$

如要形成  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,则:

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})} = 0.25 \quad (17)$$

$$a_{\text{CaO}(\text{l})} = 0.1 \quad (18)$$

将式(11)~式(14)中的数据代入式(3),可以得到形成  $\text{C}_3\text{A}$  液态夹杂时  $[\% \text{Ca}]$  与  $[\% \text{Al}]$  之间所满足的关系式:

$$K_{\text{Ca-Al}} = \frac{a_{\text{CaO}}^3 a_{\text{Al}}^2}{a_{\text{Ca}}^3 a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})}} = \frac{0.2^3 \times 1.003^2 \times [\% \text{Al}]^2}{0.1^3 \times 0.0129^3 \times [\% \text{Ca}]^3} = 9.7 \times 10^8$$

$$[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3 = 2.59 \times 10^4$$

即,要使  $\text{CaO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成  $\text{C}_3\text{A}$ ,必须使:

$$[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3 < 2.59 \times 10^4 \quad (19)$$

同理,将式(14)、式(15)、式(18)、式(19)代入式(10)中,可得

$$[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3 = 5.17 \times 10^5$$

即,要使  $\text{CaO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,必须使:

$$[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3 < 5.17 \times 10^5 \quad (20)$$

以式(19)和式(20)作图如图 1 所示。

由图像分析可知,理想的  $[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3$  比值区域是在两条曲线中间的部分,说明要想达到理想的钙处理效果应该使  $[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3$  的比值处于  $[2.59 \times 10^4, 5.17 \times 10^5]$  的区间内。

### 4 结论

由理论计算结果可以得到若要生成  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3$  要大于  $5.17 \times 10^5$ ,若要生成  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3$  要大于  $2.59 \times 10^4$ 。而若使钙处理效果达到最佳则应当使  $[\% \text{Al}]^2 / [\% \text{Ca}]^3$  处于  $[2.59 \times 10^4, 5.17 \times 10^5]$  的范围内。

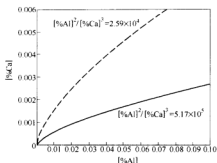


图1 1600℃时形成液态钙铝酸盐  
[%Ca]与[%Al]之间的关系

## 参考文献

- 1 Presern V, Korozic B, Hastie J W. Thermodynamic conditions for inclusions modification in calcium treated steel. *Steel Research*, 1991, 62(7):289-295
- 2 Berin I, Knacke O. *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances*, Berlin:Springer Verlag, 1973:174
- 3 Berin I et al. *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances*, Berlin:Springer Verlag, 1977:25
- 4 宋波,等.钢液喂CaSi变质 $Al_2O_3$ 夹杂的热力学计算. *特殊钢*, 1999,20(5):20-22
- 5 黄希祐. *钢铁冶金原理*.北京:冶金工业出版社,2002:175
- 6 Holappa L E K, Ylön H. Scamject III, part II, 3rd International Conference on Refining of Iron and Steel by Powder Injection, Lulea, Sweden, June 1983, 47:15-17

# 天津钢管公司炼钢厂钙处理机理及效果研究

王剑斌<sup>1</sup> 李京社<sup>1</sup> 唐海燕<sup>1</sup> 孙开明<sup>1,2</sup> 温德松<sup>1,2</sup> 张 露<sup>2</sup> 王振祥<sup>2</sup>

(1 北京科技大学 2 天津钢管集团公司)

**摘要:**系统地研究了天津钢管公司第一炼钢厂钙处理前后的总氧含量变化及夹杂物类型。从热力学上分析了硫化锰和氧化铝的变性机理,计算出了完全变性所需喂入的硅钙线量,并与实际喂入量进行对比,发现二者十分吻合。通过分析得出天津钢管公司第一炼钢厂现行钙处理工艺效果显著。

**关键词:**钙处理 硫化物 三氧化二铝

## Study on Effect and Mechanism of Calcium Treatment of Tianjin Pipe Corporation

Wang Jianbin<sup>1</sup> Li Jingshe<sup>1</sup> Tang Haiyan<sup>1</sup> Sun Kaiming<sup>1,2</sup> Wen Desong<sup>1,2</sup>  
Zhang Lu<sup>2</sup> Wang Zhenxiang<sup>2</sup>

(1 University of science and technology Beijing 2 Tianjin Pipe Group Corporation)

**Abstract:** In this paper, a systematic investigation was carried on the total oxygen content variation of liquid steel which before calcium treatment and after calcium treatment in the No. 1 steel work of Tianjin Pipe Corporation. The modification mechanism of MnS and  $Al_2O_3$  was analyzed by thermodynamics, and the consumption of Ca-Si wire which made MnS and  $Al_2O_3$  completely modified. The theoretical consumption was consistent with the practical consumption. The effect of calcium treatment in the No. 1 steel work is highly effective.

**Keywords:** calcium treatment sulfide inclusion  $Al_2O_3$

## 1 引言

钢中的硫化物和氧化物对石油管线钢的机械性能和物理化学性能有着重要影响,为了降低钢中的氧化物和硫化物危害,现在普遍采用喂硅钙线使夹杂物变性,通过喂入硅钙线使钢中的硫化锰转变成硫化钙,使氧化铝转变成液态铝钙酸盐,本文分析了天津钢管公司第一炼钢厂钙处理效果,并分析了夹杂物的变性机理和评价指标。

## 2 现场试验研究

### 2.1 生产工艺

天津钢管有限公司第一炼钢厂炼钢工艺流程为:原料(废钢、海绵铁等)→150 t 超高功率电弧炉(EBT-EAF)→炉外精炼(LF)→真空处理(VD)→喂 CaSi 线(WF)→圆坯连铸机(CC)。电炉出钢时以硅铁、锰铁、铝块等脱氧合金化,钢包到中间包采用全程吹氩保护长水口浇铸,中间包到结晶器采用浸入式水口保护浇铸,铸机为 6 流弧形圆坯连铸机。

### 2.2 取样方法和分析方法

本次试验进行了一个浇次四炉的现场试验,在 LF 精炼后和 VD 喂线后分别取大样和小样。大样经大样电解分析钢中大型夹杂物含量,金相样经磨制抛光后用扫描电镜(SEM)和电子探针(EDM)分析夹杂物的成分。

## 3 分析结果与讨论

### 3.1 钙处理前后钢中氧含量变化

钢中总氧包含了钢中的自由氧和氧化物夹杂物氧含量,因此,总氧含量在很大程度上能反应钢中夹杂物含量,图 1 为喂线前后钢中总氧含量统计图。

从图中可以看出喂硅钙线后各炉钢水中总氧含量比喂线前都有大幅下降,四个取样炉次喂线前的平均总氧含量为 0.00318% (31.8 ppm),喂线后的平均总氧含量喂 0.0014% (14 ppm),下降 0.00178% (17.8 ppm),下降率达到 56%。这充分说明天津钢管公司第一炼钢厂钙处理夹杂物变性效果显著。

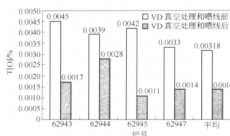


图1 喂线前后钢中总氧含量

### 3.2 钙处理前后钢中夹杂物的形貌及成分分布

#### 3.2.1 钙处理前钢中夹杂物的形貌及成分分布

钙处理前钢水经过合金化和喂入铝丝脱氧以及

LF 精炼脱硫脱氧,通过扫描电镜分析发现,钙处理前钢中的夹杂物主要有以下几类:

(1) 沿晶界分布的链状 MnS 以及块状 MnS,此类夹杂物为塑性夹杂容易导致钢的热脆及各向异性,如图 2 所示。

(2) 复合脱氧产物  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MnO}$ ,此类夹杂物为球形,是加入合金脱氧产生的,如图 3 所示。

(3) 块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及铁铝酸盐,此类夹杂物为未上浮的铝脱氧产物,如图 4 所示。

#### 3.2.2 钙处理后钢中夹杂物的形貌及成分分布

钢中喂入硅钙线并经氩气弱搅拌后钢中的链状 MnS 夹杂转变成了近球形的 CaS,钢中的氧化物夹杂转变成了钙铝酸盐如图 5 所示,左边为硫化钙,右边为钙铝酸盐。

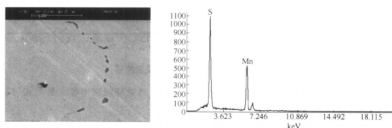


图2 MnS 夹杂物形貌及能谱

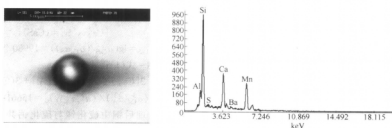
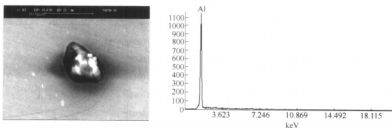


图3 复合脱氧产物形貌及能谱

图4 块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形貌及能谱

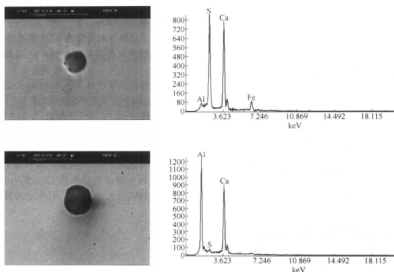


图5 钙处理后钢中的夹杂物形貌及能谱

钙处理后钢中的夹杂物类型发生了明显变化,硫化锰向硫化钙转变,氧化铝及铁铝酸盐向钙铝酸盐转变,对钙处理后钢中的  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系夹杂物进行统计分析发现,此类夹杂物中平均  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 44.5%,  $\text{SiO}_2$  平均含量为 4%,  $\text{CaO}$  平均含量为 51.5%。其中大部分钙含量都大于 48%,因此,大部分氧化铝和铁铝酸盐都转变成了液态的  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  其成分分布如图 6 所示,由图可以说明经钙处理后钢中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基本转变完全,钙处理效果良好。

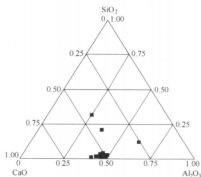


图6 夹杂物成分分布

### 3.3 夹杂物变性机理讨论及硅钙线喂入量的确定

钢液钙处理前钢中的夹杂物主要是链状硫化锰和块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及铁铝酸盐,钙处理后钢中夹杂物主要是硫化钙和钙铝酸盐,即钙处理过程中钢中夹杂物发生

了变性。钙处理前钢中氧含量由式(1)决定,决定式如下:

$$3[\text{O}] + 2[\text{Al}] = (\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (1)$$

$$\lg K_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/(a_{\text{O}}^3 a_{\text{Al}}^2)) = 61304/T - 20.3$$

钙处理发生的基本反应式如下:



$$\lg K_{\text{CaO}} = \lg(a_{\text{CaO}}/(a_{\text{O}} a_{\text{Ca}})) = 25655/T - 7.65$$



$$\lg K_{\text{CaS}} = \lg(a_{\text{CaS}}/(a_{\text{O}} a_{\text{S}})) = 19980/T - 5.90$$

式(2)  $\times$  3 - 式(1)得式(4):

$$3[\text{Ca}] + (\text{Al}_2\text{O}_3) = 2[\text{Al}] + 3(\text{CaO}) \quad (4)$$

$$\lg K = \lg[(a_{\text{CaO}}^3 a_{\text{Al}}^2)/(a_{\text{O}}^3 a_{\text{Al}_2\text{O}_3})] = 15661/T - 2.58$$

钙处理后钢中硫化锰与硫化钙共存,依据文献[5],当钢液中硫化锰与硫化钙同时存在,在 1550~1600℃ 硫化钙的活性在 0.72~0.8,本文取 0.75,依据式(3)可以做出钙处理温度 1558℃ (1831 K) 和 1600℃ (1873 K) 下的 S-Ca 平衡曲线如图 7 所示。

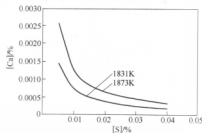


图7 S-Ca 平衡曲线

钙处理后钢中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及铁铝酸盐转变成成为钙铝酸盐, 钙铝酸盐有多种, 其中  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  在炼钢温度下为液态, 因此  $\text{Al}_2\text{O}_3$  转变的目标产物为  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , 依据文献[4], 在液态  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的活度分别为 0.340 和 0.064, 根据式(4)做出钙处理温度 1558℃ (1831 K) 和 1600℃ (1873 K) 下的  $\text{Al}-\text{Ca}$  平衡曲线如图 8 所示。

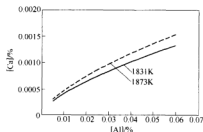


图 8  $\text{Al}-\text{Ca}$  平衡曲线

由图 7 可以看出温度对  $\text{S}-\text{Ca}$  平衡曲线的影响, 随着温度的降低钢中的硫化锰将进一步转变成硫化钙, 在取样炉次中 1831 K 下,  $[\text{S}] = 0.009\%$ , 此时的平衡溶解钙含量为 0.00081% (8.1 ppm)。同样, 由图 8 可以看出温度对  $\text{Al}-\text{Ca}$  平衡曲线的影响, 在  $[\text{Al}]$  一定的情况下, 温度越高将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  完全转变成液态  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  所需的溶解钙含量就越高, 在取样炉次中  $[\text{Al}] = 0.02\%$  时, 钢中所需的平衡溶解钙为 0.00074% (7.4 ppm), 此时的溶解钙量已能保证使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  完全转变成液态  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 。依据文献钢中的溶解钙约为钢中残钙的 10%, 因此, 此时钢中的残钙约为 0.0074% (74 ppm), 按钙的收得率为 25%, 硅钙线中钙含量 31% 计算, 为了使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  完全转变成液态  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  需要喂入的硅钙线的量为 0.96 kg/t, 为了使  $\text{MnS}$  完全转变成  $\text{CaS}$  需要喂入的硅钙线的量为 1.05 kg/t, 为了避免生成过多的  $\text{CaS}$  堵塞水口, 因此, 理论按每吨钢水 0.96 kg 喂入硅钙线就能达到使硫化物和氧化物夹杂完全变性的目的。

在取样炉次  $[\text{Al}] = 0.02\%$  情况下, 按每吨钢水

0.96 kg 喂入硅钙线此时钢水中的  $\text{Ca}/\text{Al} = 0.37$ , 文献研究表明, 在  $[\text{Al}] = 0.02\%$  时只要保证  $\text{Ca}/\text{Al} > 0.13 \sim 0.2$  就能使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  完全转变成液态  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , 本文的理论计算值  $\text{Ca}/\text{Al} = 0.37$  在此范围之内, 直接验证了此观点的正确性。

在取样炉次中平均硅钙线喂入量为 0.68 kg/t 与理论计算值有一定差距, 因此取样炉次的钙处理均能使氧化铝夹杂物完全转变, 但硫化锰只能部分转变为硫化钙, 总的来说钙处理效果较为良好, 与之前的钙处理前后钢中总氧含量分析和夹杂物分析结果吻合: 适当提高硅钙线的喂入量将进一步提高钙处理效果。

#### 4 结论

通过试验分析与理论计算可以得出以下结论:

- (1) 钙处理前钢中平均总氧含量为 0.00318% (31.8 ppm), 钙处理后为 0.0014% (14 ppm), 总氧含量下降 56%。
- (2) 钙处理前钢中的夹杂主要为链状、块状  $\text{MnS}$  和块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及铁铝酸盐, 钙处理后转变为近球形  $\text{CaS}$  和炼钢温度下液态  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 。
- (3) 取样炉次钢水成分、温度下使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  完全转变成液态  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  的理论硅钙线喂入量为 0.96 kg/t。
- (4) 现有硅钙线喂入量与理论喂入量有一定差距, 可适当增加硅钙线的喂入量以进一步提高钙处理效果。

#### 参考文献

- 董耀仁, 刘新华. 钢中大型非金属夹杂物. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
- Roland Kießling, Nils Lange. The no-metal inclusion in steel
- 龚坚, 王庆祥. 钢液钙处理的热力学分析. 炼钢, 2003, 19(3): 56~59
- Blazenko Korosic. Fundamental thermodynamic aspect of the  $\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  system. Steel Research, 1991: 285~288
- Lu D Z. Calculation of  $\text{CaS}$  and  $\text{MnS}$  activities and their application to calcium treatment of steel. Ironmaking and Steelmaking, 1991 (5): 342~346

# 特殊钢精炼渣矿相研究

李战军 史彩霞 成国光

(北京科技大学)

**摘要:** 研究了精炼渣矿相,提出了一种新的方法:首先采用X射线衍射对炉渣的相组成进行定性分析,初步确定炉渣中矿物的组成;在此基础上,对炉渣进行矿相显微观察,并配合扫描电镜和能谱,最终确定炉渣的矿相。

**关键词:** 精炼渣 矿相 X射线衍射

## Study on Mineralography of Refining Slag for Special Steel

Li Zhanjun Shi Caixia Cheng Guoguang

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** A new method is found for the research on the mineragraphy of refining slag. First, XRD is applied to qualitatively analyze the slag and to preliminarily determine the mineralography of slag. Then, mineragraphical micrography along with SEM and EDS are applied on slag to ultimately determine the mineralography of slag.

**Keywords:** refining slag mineralography X-ray diffraction

## 1 引言

炉渣的相不同,影响其物理化学性质,对冶金过程也有影响。例如,转炉吹炼过程中,炉渣中形成硅酸二钙相有利于脱磷。只有弄清了炉渣的矿物组成和其显微结构,才能更好的掌握炉渣的性质和功能,也才能根据需来选择造什么样的渣来精炼钢水<sup>[1,2]</sup>。因此,研究炉渣的物相组成和显微结构对高质量特殊钢生产起着非常重要的作用。

以前研究炉渣只关心它的成分,而没有注意到它

所包含的相。通过查阅相关报道并结合实际条件,因此尝试用一种新的方法来分析问题,这是对研究方法的一种探索,为以后继续深入研究做准备<sup>[3-5]</sup>。

## 2 实验方法

本实验选用四组某厂精炼过程中的渣样进行此次实验,其炉渣成分组成如表1所示。本文试图从矿物学的角度研究炉渣的各种析出相的特点,具体研究分为以下两个方面:

表1 四种炉渣化学成分(%)

编号	原始炉号	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	CaF <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FaO
1	6E01540-LD	4.81	1.84	28.84	1.54	45.94	2.88	7.73	4.31
2	6E01541-LD	3.68	2.06	17.03	2.1	60.11	4.62	8.14	1.8
3	6E01540-LF-2-3	7.28	15.6	14.75		56.39	4.19	0.21	1.48
4	6E01540-LF-2-1	9.44	17.42	18.93		48.6	2.98	0.34	1.07

(1) 先用X衍射法确认炉渣的相结构;

(2) 再用光学显微镜观察炉渣析出相的特征,并结合扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)最终确定炉渣中的相组成。

首先是磨样,即把炉渣样品磨成粉末,到0.121 mm(120目);其次是压片,即把炉渣粉末压在样品框内。炉渣粉末微粒粒度约为几微米至几十微米,过粗的粉末难以成形(因一般不加粘结剂),且由于照射的颗粒少,衍射强度变得不稳定。过细的微粒粒使衍射线宽化、不敏锐,并可妨碍弱线的出现。样品框孔余量20 mm×15 mm,厚2 mm。以上通过采用X射线衍射的方法基本上

确定了炉渣的相组成,为了更进一步确认其中相的组成,对同样的渣样进行了矿相分析,将试样分别制成光片和薄片,在德国LEICA DMRX大型偏光显微镜上进行观察。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 X射线衍射实验的结果分析

对已制备好的四组试样进行X射线衍射实验,借助于一个专业的软件Search-Match(X射线衍射数据分析软件)来对实验结果进行分析。Crystallographia



Search-Match (CSM)是英国牛津大学所属的牛津低温系统有限公司(Oxford Cryosystems Ltd.)开发的一款X射线衍射物相分析软件。它基于国际衍射数据中心(International Centre for Diffraction Data,即ICDD)提供的粉末衍射卡片(Powder Diffraction File,即PDF卡片)数据库,主要功能是对实验测得的X射线衍射数据进行全谱检索匹配,以确定样品中所含的物相。经过Search-Match X射线衍射数据分析软件的匹配分析我们得到以下结果:

第一组炉渣样品的匹配分析结果如图1所示,炉渣中含有的物相: $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $(\text{Ca}_{0.475}\text{Fe}_{0.525})(\text{Al}_{1.735}\text{Fe}_{0.245})(\text{SiO}_4)_3$ 和  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 。

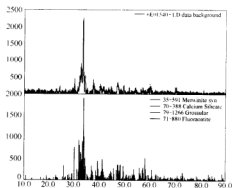


图1 1号渣样衍射分析图

第二组炉渣样品的匹配分析结果如图2所示,炉渣中含有的物相为: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaFeO}_2$ 和  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$ 。

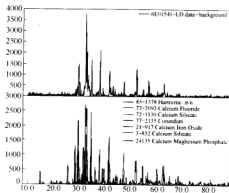


图2 2号渣样衍射分析图

第三组炉渣样品的匹配分析结果如图3所示,炉渣中含有的物相:炉渣中含有的物相为: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ ,  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_8\text{F}_2$ 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

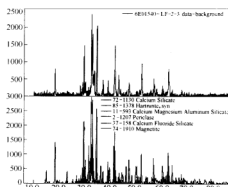


图3 3号渣样衍射分析图

第四组炉渣样品的匹配分析结果如图4所示,炉渣中含有的物相为: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$ ,  $\text{MgO}$ 和  $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$ 。

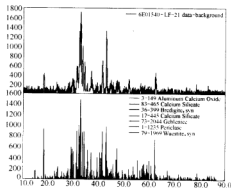


图4 4号渣样衍射分析图

通过以上的XRD分析,结合物质的三强线,可以得到四组渣样主要相分别为:1号试样主要矿物为蔷薇辉石( $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ );2号试样矿物主要为硅酸三钙( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ );3号试样主要矿物为铝酸一钙( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ );4号试样主要矿物为硅酸二钙( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )。

### 3.2 炉渣矿相的显微观察

将试样分别制成光片和薄片,在德国LEICA DM-RX大型偏光显微镜上进行观察。其观察结果如下:

1号试样:对其进行了反光和透光显微观察,如图5和图6所示。主要矿物为蔷薇辉石( $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ),少数的硅酸二钙和硅酸三钙,少数的金属铁和RO相,且由试验可知蔷薇辉石形貌为纺锤状。由渣中矿物组成可以看出炉渣为转炉中期渣。

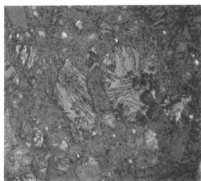


图5 1号试样显微照片图(反光,600×)

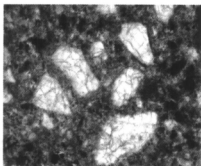
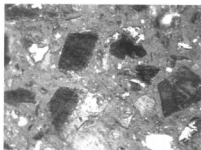


图6 1号试样显微照片图(透光,200×)

2号试样:对其进行了腐蚀,然后进行了反光显微观察,如图7所示。试样中CaO含量较高,主要矿物为硅酸三钙( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )和少数硅酸二钙,以及一些游离的CaO和其他的RO相,很少数的金属铁。由渣中矿物组成可以看出炉渣为转炉终期渣。

图7 2号试样显微照片图(反光1% $\text{NH}_4\text{Cl}$ 腐蚀,800×)

3号试样:对其进行了反光和偏光显微观察,如图8和图9所示。由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量较高,主要矿物为铝酸一钙( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )。



图8 3号试样显微照片(反光,240×)

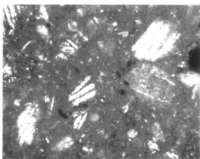


图9 3号试样显微照片(正交偏光,240×)

4号试样:对其进行了反光和单偏光显微观察,如图10和图11所示。主要矿物为硅酸二钙( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )和很少数的硅酸三钙,很少数金属铁和碳粒。

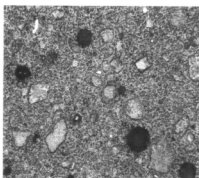


图10 4号试样显微照片(反光,240×)

### 3.3 炉渣矿相的扫描电镜—能谱分析

为了准确确定有关矿物的名称和成分,对它们所含矿物成分进行了扫描电镜—能谱分析,分析结果整理如表2所示。说明:如试样编号1-1表示1号试样

位置 1 处的分析结果。

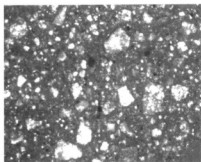


图 11 4 号试样显微照片(单偏光, 240×)

通过以上能谱分析, 确认了试样中的矿物成分和名称。1 号试样主要矿物为镁蔷薇辉石; 2 号试样矿物

主要为硅酸三钙; 3 号试样主要矿物为铝酸—钙; 4 号试样主要矿物为硅酸二钙。扫描电镜照片分别如图 12~图 15 所示。

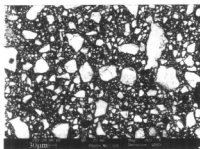


图 12 1 号试样扫描电镜照片

表 2 炉渣试样矿物成分能谱分析结果

试样 编号	测定结果/%(元素百分比)											确定矿物名 称及化学式	理论元素 百分比/%
	Ti	O	F	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe		
1-1	1.54	46.31	—	1.68	2.11	15.10	0.32	—	26.28	2.43	4.23	镁蔷薇辉石 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Ca}36.6, \text{Mg}7.3, \text{Si}17.1,$ $\text{O}39.0, \text{MgO}$ 常被 $\text{FeO}$ 和 $\text{MnO}$ 取代形成固溶体
1-2	1.57	45.7	—	1.77	2.22	15.05	0.3	—	26.45	2.47	4.59	镁蔷薇辉石 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	同 1-1
试样 编号	测定结果/%(元素百分比)											确定矿物名 称及化学式	理论元素 百分比/%
	C	O	F	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe		
1-3	—	43.78	11.11	2.8	1.13	13.38	0.47	—	22.08	—	5.24	硅灰石 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}34.5, \text{Si}24.1, \text{O}41.4$ 成分中常含有 $\text{FeO},$ $\text{MgO}, \text{MnO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ 等。
1-4	—	42.38	8	3.47	1	12.2	1.33	—	21.95	—	9.68	镁蔷薇辉石 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Ca}36.6, \text{Mg}7.3, \text{Si}17.1,$ $\text{O}39.0, \text{MgO}$ 常被 $\text{FeO}$ 和 $\text{MnO}$ 取代形成固溶体
2-1	2.11	42.7	2.18	1.91	23.33	2.53	0.10	0.06	23.86	0.11	1.12	硅酸三钙 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}52.6, \text{Si}12.3, \text{O}35.1$ 可固溶少量的 $\text{MgO}$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
2-2	2.48	40.68	1.90	0.54	0.30	11.87	1.71	0.04	39.03	0.08	1.38	硅酸二钙 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}46.5, \text{Si}16.3, \text{O}37.2$ 通常含有 $\text{MgO}, \text{FeO}, \text{Al}_2\text{O}_3,$ $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Mn}_2\text{O}_3$
2-3	2.27	32.71	10.78	1.01	2.56	2.91	0.49	0.10	30.59	1.48	15.10	RO 相	
3-1	2.61	38.90	5.38	3.88	13.84	3.52	0.01	0.74	30.29	0.10	0.72	铝酸—钙 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}25.3, \text{Al}34.2, \text{O}40.5$ 可与 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 形成固溶体
4-1	2.86	36.53	5.13	4.13	16.05	4.90	0.09	1.37	28.29	0.47	0.17	硅酸二钙 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}52.6, \text{Si}12.3, \text{O}35.1$ 可固溶少量的 $\text{MgO}$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
4-2	5.90	36.11	3.79	22.42	10.08	4.76	0.04	0.30	16.17	0.28	0.14	RO 相	

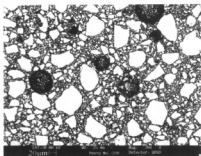


图 13 2号试样扫描电镜照片

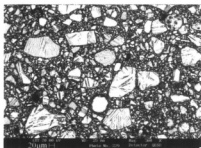


图 14 3号试样扫描电镜照片

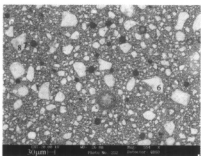


图 15 4号试样扫描电镜照片

## 4 结论

通过以上分析可以得到如下结论:

(1) 本文为研究炼钢过程中精炼炉渣的相组成提出了一种新的方法;首先采用 X 射线衍射对炉渣的相组成进行定性分析,初步确定炉渣中矿物的组成;在此基础上,对炉渣进行矿相显微观察,并配合扫描电镜和能谱,最终确定炉渣的矿相。

(2) 通过本实验,对实际生产中的四组渣样进行了分析,确定了其矿相组成,得到如下结论:1号试样主要矿物为镁蔷薇辉石( $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ );2号试样矿物主要为硅酸三钙( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ );3号试样主要矿物为铝酸一钙( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ );4号试样主要矿物为硅酸二钙( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )。

## 参考文献

- 1 任允美. 冶金岩相矿相学. 北京:冶金工业出版社,1982
- 2 周玉. 材料分析方法. 北京:机械工业出版社,2004:59~60
- 3 Posch W, Presslinger H, Hiebler H. Mineralogical evaluation of ladle slags at Voestalpine Stahl GmbH. *Ironmaking and Steelmaking*. 2002, 29(4): 308~312
- 4 Caley W F, MacDonald J B. Influence of slag mineralogy on apparent viscosity in secondary steelmaking. *Ironmaking and Steelmaking*. 2001, 28(2): 96~100
- 5 MacLean J R, Kingston P W, MacDonald J B, Caley W F. Potential role of Feldspar/Feldspathoid minerals in secondary steelmaking. *Ironmaking and Steelmaking*. 1997, 24(5): 406~411

# 衡阳钢管厂 40 t LF 精炼渣脱硫研究

梁立群 朱 荣 刘剑辉 新任杰 董 凯 尹振江

(北京科技大学)

**摘 要:**首先通过分析衡阳原用精炼渣的性能,找到存在的问题。针对这些问题在实验室内进行了研究,找到合适的渣系。并在此基础上,结合工厂实际进行了工业性试验。通过对工业试验效果的分析表明,试验用精炼渣系能满足冶炼要求,钢中硫含量达到了预定水平,提高了钢水的洁净度。

**关键词:**炼钢 LF 精炼渣 脱硫

## Desulfurization Research on Refining Slag of 40t Ladle Furnace in Hengyang Steelpipe

Liang Liqun Zhu Rong Liu Jianhui Jin Renjie Dong Kai Yin Zhenjiang

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** According to the analysis of the performance of LF refining slag that Hengyang Steelpipe used, some problems were discovered. For solving these problems, we did experiments in laboratory, and found the appropriate slag. And on the basis of the research in laboratory, associated with the practice of Hengyang Steel mill, the industrial test was made. The result indicated that the sulfur content of steel can reach the preprogrammed level, and the purity degree of liquid steel was upgraded.

**Keywords:** steelmaking LF refining slag desulfurization

### 1 引言

钢包精炼炉已成为现代化钢铁生产短流程中不可缺少的一道工序。LF 除了采用还原气氛埋弧加热、真空脱气、透气砖吹氩搅拌等 3 项二次精炼较成熟的技术外,还引用了合成渣精炼技术,因此,LF 用精炼渣的研究受到广泛重视<sup>[1,2]</sup>。

LF 精炼渣的基本功能为:(1)深脱硫;(2)深脱氧;(3)起泡埋弧;(4)去除钢中非金属夹杂物,净化钢液;(5)改变夹杂物的形态;(6)防止钢液二次氧化和保温作用。

衡阳目前使用的炉渣脱硫能力不理想,有必要对炉渣组成进行优化,提高炉渣脱硫能力,达到钢水深脱硫同时快速脱硫的目的,满足高质量钢管生产的需要。

### 2 实验室研究

#### 2.1 衡阳原用精炼渣分析

衡阳原用精炼渣终渣组成范围如表 1 所示。

表 1 原用精炼渣终渣组成(%)

元素	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO+MnO	R
含量范围	45~48	16~21	10~12	5~8	≤1	2~3

由表 1 中数据可知,炉渣中的 CaO 含量偏低。一般来说,渣中 CaO 含量越高,炉渣碱度上升,炉渣黏度下降,炉渣流动性改善,脱硫效果得到改善;SiO<sub>2</sub> 偏高,造成炉渣碱度偏低,对脱硫不利。

炉渣合适的熔化温度应在 1300~1450℃ 之间,黏度应在 0.25~0.6 Pa·s 之间。对精炼渣的熔点及黏度进行的测定发现,炉渣的完全熔化温度多数都在 1450℃ 以上,熔点偏高;同时炉渣在完全熔化后,其黏度值仍在 1.9 Pa·s 以上,甚至部分炉渣因黏度过大致使仪器不能正常测定黏度。表明炉渣黏度过高,流动性较差,不利于脱硫反应的进行。

通过岩相显微镜观察和扫描电镜认定,分析总结可知,炉渣中主要矿物为硅酸二钙(熔点大于 2000℃)和一些 RO 相(RO 相为 MgO、FeO、CaO 和 MnO 的总称)。硅酸二钙熔点高,使得炉渣的整体熔点很高;RO 相的存在,则使得炉渣黏度很大,这是由于其比其他离子团要大许多,因此会增大炉渣黏度,降低钢渣间化学反应速度。

#### 2.2 精炼渣优化实验

通过对衡阳原用精炼渣的分析测定可知,其存在的主要问题是:

(1) R 偏低,造成炉渣流动性较差,脱硫能力不强;

(2) 熔点偏高,炉渣不能快速熔化,致使炉渣黏度较高,脱硫反应不能快速进行;

(3) 黏度过高,其原因一方面是由于炉渣熔点偏高,另一方面是由于过多的 RO 相存在于渣中。

针对原用精炼渣存在的问题,在实验室进行了炉渣的脱硫实验。根据各个渣中各个元素对炉渣性能的影响,以炉渣组成为因素,各组元含量为水平,采用正交设计法设计实验方案,选取 5 因素 4 水平,如表 2 所示。

表 2 因素水平表

因素 水平	CaO/%	SiO <sub>2</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	MgO/%	CaF <sub>2</sub> /%
1	50	5	15	4	0
2	55	8	20	6	2
3	60	12	25	8	4
4	65	15	30	10	6

根据正交设计得出的实验方案,利用 MoSi<sub>2</sub> 炉共进行了 16 炉脱硫实验,分析炉渣脱硫效果,总结得出具有良好脱硫效果的渣系组成如表 3 所示。

表 3 脱硫实验得出的渣系组成(%)

元素	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>
含量	55~60	5~10	20~25	4~8	≤5

### 3 工业试验

#### 3.1 试验条件和方法

根据实验室进行的脱硫实验得出的渣系,结合衡

钢实际情况,共进行了 9 炉试验。

LF 工业试验工艺流程:按原工艺制度电炉出钢—LF 吹氩,出钢过程中加入石灰、合成渣、萤石及部分脱氧剂—钢水到站,扩散脱氧—下电极,加热升温—停电,测温,取钢样、渣样(如有需要补加渣料)—继续加热—停电,测温,取钢样、渣样—根据测温情况决定继续加热或结束—提升电极、钢包盖—喂线,软吹—LF 吊包。

根据表 3 中的炉渣化学成分,结合衡钢所用原料情况(见表 4),确定精炼原料的加入量为控制在 27 kg/t,其中:石灰 600~700 kg,合成渣 400~450 kg,萤石 50 kg 以下。在冶炼中根据实际情况分批加入电石(100 kg)、铝粒(60~80 kg)、碳粉等脱氧剂。加入量应保证最终炉渣成分控制在所要求的范围之内,同时冶炼时间控制在 60 min 以内(原冶炼时间约为 70 min),冶炼全程吹氩。

表 4 原料主要组成(%)

原料	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>
石灰	88.6	4		2.6	
合成渣	48.5	4.6	41.9	1.7	
萤石					85

#### 3.2 试验结果

9 炉工业试验 LF 终点炉渣的组成及脱硫情况如表 5 所示。

表 5 工业试验 LF 终渣组成及脱硫指标

编号	LF 终渣组成/%							LF 终点[S]/%	脱硫率/%	硫分配比
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO	S			
1	58.1	20.5	11.3	6.87	0.27	0.07	1.24	0.0045	90.6	275.56
2	61.5	20.1	9.35	7.67	0.19	0.04	0.84	0.0018	94.2	466.67
3	58.3	22.3	9.03	7.15	0.36	0.05	0.87	0.0014	94.2	621.43
4	61.3	18.5	11.3	6.55	0.40	0.10	1.00	0.0037	86.3	270.27
5	58.4	24.2	8.68	6.48	0.38	0.13	1.10	0.0030	93.3	366.67
6	55.3	23.9	8.98	7.23	0.78	0.06	1.26	0.0030	87.0	420
7	58.9	22.4	6.49	8.32	0.93	0.07	1.43	0.0038	91.6	376.32
8	57.3	24.3	7.62	6.47	0.76	0.05	1.39	0.0066	86.3	210.61
9	57.1	25.9	7.75	6.83	0.79	0.06	0.78	0.0039	87	200

注:渣中的 CaF<sub>2</sub> 含量均在 5% 以下。

由表 5 中的数据可知:

(1) 在 LF 终点炉渣的组成基本都在控制范围内;

(2) 试验终渣中硫含量较高、硫分配比较高,表明炉渣脱硫能力良好;

(3) 各炉次 LF 的脱硫率全部在 85% 以上,脱硫效果显著;同时钢中的硫含量达到了很低的水平,其中有 8 炉的硫含量都在 0.0050% (50 ppm) 以下,仅有一炉

的硫含量为 0.0066% (66 ppm),达到了预定效果。

#### 3.3 结果分析

钢中硫进入炉渣的能力主要取决于渣的组成。

本文采用硫的实际分配比 ( $L_s = \frac{(S)}{(S)}$ ) 表示炉渣容纳硫的能力。主要分析渣中 CaO、CaF<sub>2</sub>、FeO + MnO

等的含量以及炉渣碱度  $R = \frac{(CaO)}{(SiO_2)}$ 、 $MI$  指数  $(MI = \frac{(CaO)}{(SiO_2) \times (Al_2O_3)})$  对脱硫的影响。

### 3.3.1 (CaO)对脱硫的影响

各炉次炉渣中 CaO 含量与  $L_s$  的关系趋势图如图 1 所示。

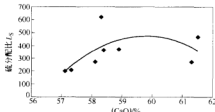


图 1 (CaO)含量对硫分配比的影响

由上图可知,当 CaO 含量低于 60% 时,随着渣中 CaO 含量提高,硫分配比明显升高。这是因为随着 CaO 含量升高,碱度升高,炉渣流动性改善,促进脱硫反应进行;但当 CaO 含量大于 60% 后,随着 CaO 含量提高,硫分配比反而会呈下降趋势。其原因是,当 CaO 含量过高时,渣中有固相质点析出,熔渣中出现非均相,导致了炉渣黏度上升、流动性变差。因此影响了脱硫的动力学条件,使硫分配比下降。

### 3.3.2 (CaF<sub>2</sub>)对脱硫的影响

由于炉渣中的 CaO 含量高于 55%,且衡钢所用石灰的质量较差,使得在出钢过程中的钢液混冲不能使其液化,且成渣的流动性也差。因此添加适量的萤石 ( $\leq 5\%$ ),可明显提高成渣速度和渣的流动性,从而提高脱硫效果。

另外,观察试验渣中的 MgO 含量可知,其含量与试验前相比并未增多,表明当  $CaF_2 \leq 5\%$  时不会对钢包炉衬造成很大侵蚀。

### 3.3.3 (FeO+MnO)对脱硫的影响

各炉次炉渣中 (FeO+MnO) 含量与  $L_s$  的关系趋势图如图 2 所示。

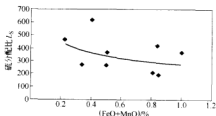


图 2 (FeO+MnO)含量对硫分配比的影响

由图 2 可知,(FeO+MnO) 越高则越不利于脱硫

反应的进行,这是因为炉渣的氧化程度取决于渣中 FeO 及 MnO 含量。FeO 和 MnO 对脱硫作用的影响相似,在还原条件下脱硫,熔渣中 FeO 和 MnO 升高使  $O^{2-}$  浓度增加,引起钢中氧位增加,不利于脱硫。为达到较高的脱硫效率,应严格控制 (FeO+MnO) 的比例小于 1%<sup>[3]</sup>,但实际先进企业都按 0.5% 控制。

### 3.3.4 碱度 R 对脱硫的影响

各炉次炉渣的碱度 R 对  $L_s$  的影响如图 3 所示。

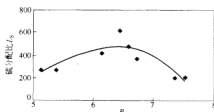


图 3 碱度 R 对硫分配比的影响

从理论上说,脱硫速率随炉渣碱度的增大而提高,液相硫分配比与碱度成正比。但在实践中,硫分配比随碱度增大提高到一定峰值后即开始降低。在本试验中,最佳碱度范围为 6.0~7.0 之间,此时能取得较高的硫分配比。

### 3.3.5 MI 指数对脱硫的影响

各炉次炉渣的 MI 指数对  $L_s$  的影响如图 4 所示。

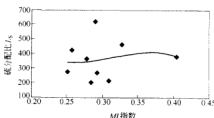


图 4 MI 指数对硫分配比的影响

H. Gruner 等报告当 MI 指数在 0.35 附近时脱硫效率最高,但事实并非如此,实际脱硫效率受许多因素的影响。在本试验条件下,实际获得的最佳 MI 指数在 0.35~0.4 之间,但试验中炉渣的 MI 指数并未在最佳范围之内。因此,适当调整炉渣组成,应能进一步改善脱硫效果。

## 4 结论

根据实验室研究结果,在衡钢炼钢分厂进行了工业性试验,通过分析试验结果得出如下结论:

(1) 合适的 LF 精炼渣系组成为: CaO 55%~60%,  $SiO_2$  5%~10%,  $Al_2O_3$  20%~25%, MgO 4%~8%,  $CaF_2 \leq 5\%$ , (FeO+MnO) < 1%;

(2) 在本次试验中,LF冶炼时间控制在60 min以内,比之前缩短了约10 min,提高了精炼效率;精炼原料加入量控制在27 kg/t,达到了精炼渣及脱硫的需要;

(3) 在电炉出钢时硫含量在0.023%~0.048%时,冶炼后钢中硫含量可降低到0.0050%(50 ppm)以下,达到了试验目的。

### 参考文献

- 1 张旭升,关勇,等. 新型LF炉精炼渣的研制与应用. 鞍钢技术, 2006,(2):33
- 2 林功文. 钢包炉(LF)精炼用渣的功能和配制. 特殊钢,2001,22(6):28
- 3 吴恺,梁志钢. 包钢LF精炼过程脱硫工业实验研究. 钢铁, 2001,36(8):18



# AOD 镁钙炉衬残砖的物相分析与侵蚀机理探讨

师金红 陈伟庆

郑宏光 陆斌 常 铨

(北京科技大学冶金与生态工程学院) (宝钢股份不锈钢分公司技术中心)

**摘 要:** 利用扫描电镜分析了 AOD 镁钙炉衬残砖和风口残砖的反应层物相。研究表明:渣线残砖反应层中的物相有  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , 后者为冶炼后期还原渣与炉衬反应的产物;渣线区之上的炉衬残砖反应层物相有  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}\cdot\text{FeO}$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , 为冶炼前期溅起的氧化渣与炉衬的反应产物。风口砖工作面出现了变质层,变质层主要物相是  $\text{MgO}\cdot\text{CaO}$  固熔体。镁钙残砖的反应层厚度与渣中  $\text{MgO}$  含量有关,渣中  $\text{MgO}$  含量高,反应层厚度显著增加,炉衬侵蚀减轻。

**关键词:** AOD 炉衬 物相  $\text{MgO}$  含量

## Phases Analysis of Residual $\text{MgO}\cdot\text{CaO}$ brick and Erosion Mechanism Discussion for AOD Furnace Lining

Shi Jinhong Chen Weiqing

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

Zheng Hongguang Lu Bin Chang E

(Technical Center of Baosteel Stainless Steel Branch)

**Abstract:** The phases of residual  $\text{MgO}\cdot\text{CaO}$  lining brick and tucere brick in AOD furnace was analyzed by means of Scanning Electronic Microscope. The results show that the main reaction phase in the slag line brick was  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , but the phases in reaction layer of lining brick above slag line were  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . The degenerative layer of tucere sticks were found with the main phase of  $\text{MgO}\cdot\text{CaO}$  solid solution. It was also found that the reaction layer thickness of residual  $\text{MgO}\cdot\text{CaO}$  lining brick increased remarkably with the increase of  $\text{MgO}$  content in slag, so that erosion of lining was decreased.

**Keywords:** AOD lining phase  $\text{MgO}$  content

## 1 引言

镁钙耐火材料在 AOD 精炼炉上应用已成为发展趋势。传统上以镁铬砖作为主要 AOD 炉衬材料,美国,近几年来也注重发展镁钙耐火材料<sup>[1]</sup>。宝钢不锈钢分公司 120 t AOD 炉衬也为镁钙砖,由于 AOD 炉长时间在高温苛刻条件下操作,风口、渣线部位侵蚀严重。本文对宝钢 AOD 炉渣线残砖和风口残砖取样后进行了物相分析,并对侵蚀机理进行了探讨,为宝钢不锈钢分公司 120 t AOD 炉衬提高使用寿命提供参考。

## 2 实验方法

从现场取回镁钙炉衬残砖(含  $\text{CaO}$  约 30%)和风口镁钙质残砖(含  $\text{CaO}$  约 20%)制成光片。先在显微镜下观察,再利用扫描电镜能谱分析确定其中不同物相成分。

镁钙炉衬残砖分别取自两个炉役,一是 A 炉役(炉龄 65 炉)使用后的炉衬第 10 层残砖(渣线区)和第 28 层残砖(渣线区之上);二是 B 炉役(炉龄 93 炉)的炉衬第 18 层

残砖(渣线砖之上)。两个炉役所对应的造渣用料用量如表 1 所示。风口残砖为 A 炉役使用后的残砖。

表 1 两个炉役的渣料用量

渣料	石灰/kg	轻烧白云石/kg	萤石/kg	萤石占其他渣料的比例/%
A 炉役每炉加入的渣料平均值	9000	500	1600	16.8
B 炉役每炉加入的渣料平均值	6937	3256	1264	12.4

## 3 残砖物相分析结果

### 3.1 AOD 镁钙炉衬残砖的物相分析

#### 3.1.1 A 炉役使用后的炉衬残砖物相分析

第 10 层渣线残砖的物相分析结果表明(图 1): (1)残砖由原砖层和反应层组成(反应层厚度小于 1 mm)。该残砖中没有发现渣层,可能是由于出钢温度高或者炉渣黏度较小而没有挂到炉衬上;(2)原砖层的主要物相为  $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  颗粒被  $\text{CaO}$  包围,  $\text{CaO}$

之间有极少量的胶结相  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ; (3) 反应层的物相为  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{CaO-SiO}_2$  相, 其中  $\text{CaO-SiO}_2$  相为还原渣与炉衬砖反应生成的物相。

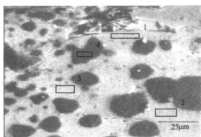


图1 第10层残砖靠近工作面的电镜照片

第28层残砖位于渣线区之上较高的位置, 反应层的物相有(图2):  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-MgO-Cr}_2\text{O}_3$  等物相, 其中均含有  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 有的物相中含 Cr 高达 55.10%, 说明反应层中的物相主要是冶炼前期溅起的钢水和氧化渣与镁钙炉衬反应的产物。

### 3.1.2 B 炉役使用后的炉衬残砖物相分析

B 炉役使用后的第18层残砖位于渣线区之上, 物相分析结果表明: (1) 反应层(图3)由五种物相组成, 即  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO-FeO}$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO-SiO}_2$ 。说明此反应层主要是前期氧化渣与炉衬反应生成的。(2) 由元素的面扫描图 4a 和 b 可知, 渣侵后的镁钙质炉衬有 Si 元素和 Fe 元素渗入, 且从炉衬工

作面向内, Si 元素和 Fe 元素逐渐减少; 又由图 4c 可知, 靠近工作面的 Ca 元素较少, 向内 Ca 元素逐渐增多。可以推测, 残砖反应层中的物相是氧化渣中的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与砖中的  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  反应形成的。

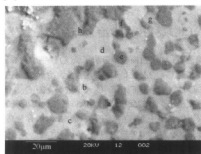


图2 第28层残砖靠近工作面的电镜照片

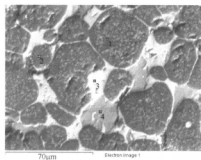
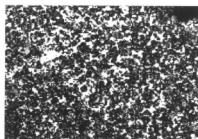
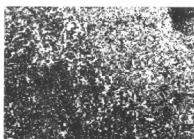


图3 距残砖工作面 1.25 mm 处的扫描电镜照片



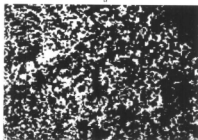
Si Kα1

a



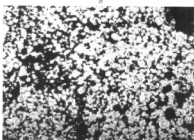
Fe Kα1

b



Ca Kα1

c



Mg Kα1\_2

d

图4 沿残砖工作面 1.25 mm 处元素面扫描照片

通过对距残砖工作面 1.25 mm、2.50 mm、3.75 mm、13.75 mm 处的扫描电镜分析,发现距残砖工作面 2.5 mm 处,  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  相基本消失,  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  相减少,但还存在较多的  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相;距残砖工作面 3.75 mm 处,  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  相也消失了,而  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相依然存在;在距残砖工作面 13.75 mm 处,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相也消失了。可以推测,Fe 的渗入深度在 2.5 mm—3.75 mm 之间;Si 的侵入深度约为 12 mm(反应层厚度约为 12 mm)。

与 A 炉役的残砖反应层厚度相比,B 炉役残砖反应层厚度增加约 11 mm。这是由于 B 炉役冶炼前期加入大量白云石造渣,阻止了砖中 MgO 向渣中溶解,而使反应层显著增厚。

### 3.2 A 炉役风口残砖的物相分析

由图 5 结合扫描电镜能谱分析可知,风口残砖可以分为原砖层和变质层。风口砖靠近工作面的部分为变质层,其物相主要是  $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$  固溶体,大的  $\text{MgO}$  颗粒解体成小的颗粒,砖中还出现很多小的裂纹。这是由于风口区温度高,砖的工作面中  $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$  发生固熔反应。残砖变质层中有少量的  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相,可能是钢水中 Si 在吹氧时被氧化,生成的  $\text{SiO}_2$  与风口砖中的 CaO 产生了反应。

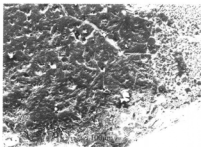


图 5 风口砖靠近工作面的扫描电镜照片

## 4 AOD 炉衬侵蚀机理探讨

### 4.1 冶炼前期氧化渣对镁钙炉衬的侵蚀机理

在 AOD 冶炼不锈钢过程中,氧化期渣中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  含量较高,炉渣与镁钙砖炉衬发生反应,生成  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{FeO}$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  等物相,形成反应层,在冶炼的高温下逐渐被熔蚀。

文献[2]指出,  $\text{MgO}$  在渣中的溶解度随着炉渣碱度的增加而减少。前期炉渣碱度低,在未加入白云石的情况下(A 炉役氧化渣中  $\text{MgO}$  含量仅为 1.7%),前期氧化渣对炉衬砖中的  $\text{MgO}$  溶解很快,所以残砖反应层很薄(<1 mm),炉衬侵蚀很快。当 B 炉役前期渣中加

入大量白云石时,炉渣中  $\text{MgO}$  含量增加到 10%,炉衬中  $\text{MgO}$  向渣中的溶解速度减慢,表现出残砖反应层显著增厚(约 12 mm),因而炉衬侵蚀明显减少。

### 4.2 冶炼后期还原渣和脱硫渣对镁钙炉衬的侵蚀机理

(1) 进入还原期后,随着还原剂 Si-Fe 的加入,渣中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeO}$  被还原。还原渣的碱度为 1.6,其主要成分为  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — $\text{MgO}$ (含少量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )。能谱分析表明还原渣的主要物相是  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相;因此还原渣与镁钙炉衬的反应主要是渣中  $\text{SiO}_2$  与砖中 CaO 的反应,并生成  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相存在于残砖反应层中。由  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相图可知,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  在 1460℃ 分解成  $\alpha\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  和  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。而  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  的熔点较低(1544℃),所以在冶炼后期的高温下炉衬的反应层很容易熔入渣中。 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  的熔点约为 2130℃,但冷却到 675℃,  $\beta\text{Ca}_2\text{Si} \rightarrow \gamma\text{Ca}_2\text{Si}$ ,体积膨胀达 10%<sup>[3]</sup>,会引起炉衬剥落。因此,应避免冶炼后炉衬温度下降过多。

(2) 脱硫渣与还原渣成分相似,主要成分也为  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — $\text{MgO}$ ,不同的是脱硫渣碱度增加到 1.8,因此脱硫渣与镁钙炉衬的主要反应产物也是  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相,存在于残砖反应层中。

(3) 还原渣和脱硫渣中加入萤石可降低炉渣熔点和改善炉渣流动性,但加入过多会导致炉渣太稀,加速了熔渣对炉衬砖的侵蚀<sup>[4]</sup>,造成炉衬冲刷和加快炉衬中  $\text{MgO}$  的溶解。

(4) 还原期加入的硅铁使得炉渣碱度降低,但加入石灰可使还原渣碱度保持在 1.6 以上(此时渣中  $\text{MgO}$  饱和溶解度约为 11%),脱硫渣碱度增加到 1.8(其渣中  $\text{MgO}$  饱和溶解度约为 10%)。在未加入白云石的情况下,还原渣和脱硫渣中  $\text{MgO}$  含量分别为 5.08% 和 5.10%(A 炉役), $\text{MgO}$  未达饱和,因此还会从炉衬中溶解  $\text{MgO}$ ,造成炉衬侵蚀较严重。而 B 炉役加入白云石造渣,渣中  $\text{MgO}$  含量达到 10%,已接近饱和溶解度,此时炉衬中  $\text{MgO}$  很少向渣中溶解,因此炉衬侵蚀减轻。

### 4.3 风口区炉衬的侵蚀机理

风口区上部炉衬损坏严重,一方面是由于受到吹入的氢-氧混合气体的动能作用及受热膨胀,再加上由气流股浮力引起风口附近钢液产生一股向上冲击的强大紊流的冲刷作用;另一方面是由于风口附近的反应区,这里的钢液因激烈氧化而温度很高,导致风口砖工作面生成变质层。变质层主要物相是  $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$  固溶体,并出现很多小的裂纹,砖体变质会引起结构剥落,加剧了风口砖的侵蚀。

## 5 结论

(1) 渣线残砖反应层的物相有  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , 后者为冶炼后期还原渣与镁钙炉衬的反应产物。渣线区之上的炉衬残砖反应层物相有  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{FeO}$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , 主要是冶炼前期溅起的氧化渣与镁钙炉衬反应的产物。

(2) 镁钙残砖的反应层厚度与渣中  $\text{MgO}$  含量有关。渣中  $\text{MgO}$  含量很低时, 炉衬中的  $\text{MgO}$  溶解很快, 炉衬蚀损严重, 残砖反应层很薄(小于 1 mm); 冶炼时加入白云石造渣, 渣中  $\text{MgO}$  含量接近或达到饱和时,

炉渣对炉衬中  $\text{MgO}$  的溶解很少, 表现出反应层很厚(约 12 mm), 炉衬侵蚀明显减轻。

(3) 由于风口区温度高, 所以风口砖工作面出现了变质层, 变质层主要物相是  $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$  固溶体, 并出现很多小的裂纹, 砖体变质会引起结构剥落。

## 参考文献

- 1 卫战业. AOD 炉用耐火材料的选择与应用. 耐火材料, 2002, 36(4): 225
- 2 王爱国. VOD 炉用高钙镁钙材料的侵蚀机理研究: [硕士论文]. 天津: 天津大学, 2004: 48~49
- 3 任允美. 钢铁冶金岩相矿相学. 北京: 冶金工业出版社, 1982
- 4 陈家祥. 钢铁冶金学(炼钢部分). 北京: 冶金工业出版社, 2001

# 多孔浸入式水口水模拟试验研究

韦耀环 孙彦辉 杨世山 蔡开科 唐佳润 成 丽

(北京科技大学冶金生态工程学院)

**摘 要:**以某厂宽板坯连铸结晶器 2 孔浸入式水口为原型,加工改造成 3 孔、4 孔水口,然后采用 1:1 水模型进行试验,研究了水口吐孔数对结晶器流场的影响情况,得到了较优的浸入式水口水口吐孔数。

**关键词:**浸入式水口 结晶器 水模拟

## Water Model Experimental Research of Multi-port SEN

Wei Yaohuan Sun Yanhui Yang Shishan Cai Kaike Tang Jiarun Cheng Li

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Based on two-port submerged entry nozzle of wide slab continuous casting mold of a plant as prototype, and transform it into three-port nozzle and four-port nozzle. The water model with 1:1 ratio has been used to test the influence of number of ports on the flow in the mold. In result, the optimum of number of ports have been obtained.

**Keywords:** submerged entry nozzle mold water model

### 1 引言

SEN 在连铸过程中的作用是将钢液从中间包输送到结晶器内,保护钢液以免被氧化、防止卷渣等。浸入式水口的结构直接影响着结晶器内钢液的流动状态和夹杂物的上浮分离<sup>[1,2]</sup>,进而影响着铸坯的质量,其中水口的吐出孔数就是一个很重要的影响因素。目前,文献对 SEN 吐出孔数的研究主要集中在大方坯连铸和 FTSC 薄板坯连铸用的 4 孔 SEN 上<sup>[3,4]</sup>,而对于宽板坯连铸结晶器能否适用多孔 SEN 以及用几孔 SEN 可获得较好的结晶器内流场行为的研究就鲜见了。

某厂在宽板坯连铸中目前采用的是 2 孔浸入式水口,其生产的铸坯表面存在一些质量问题。为了改善铸坯质量,已做了优化操作参数如吹气量、拉速、SEN 浸入深度、SEN 倾角等的水模型试验,但对采用 3 孔、4 孔 SEN 时结晶器内的流动状态如何,是否较之 2 孔 SEN 更利于改善结晶器内的流场,就缺乏相关的数据了。因此,本文主要研究在相同的操作参数条件下,2 孔、3 孔和 4 孔 SEN 分别对结晶器液面波动和流股冲击深度的影响,通过比较并结合试验现象,以期获得较优的水口吐出孔数。

### 2 试验方法

连铸过程中流体流动受到了惯性力、重力和黏性力的作用,为了确保模型结晶器内流体的流动特征同

原型结晶器内的相似,应选用  $Re-Fr$  准数模型,即应保证模型与原型的  $Re$  和  $Fr$  相等<sup>[5,6]</sup>,经计算采用 1:1 模型。试验装置示意图如图 1 所示。模型结晶器的高度为 2000 mm,宽度为 3250 mm,上沿厚度为 160 mm,下沿厚度为 150 mm,在模型结晶器内适当位置对称的加入隔离装置可对宽度进行调节。在模型结晶器的下半部分加一“蜂窝板”作为置衡器,是为了避免模型结晶器出口对流场的影响。

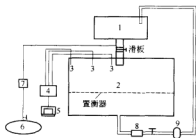


图 1 试验装置示意图

1—水箱;2—结晶器;3—波高传感器;4—DJ800 数据采集系统;5—计算机;6—大气罐;7—气体流量计;8—涡轮水流量传感器;9—水泵

试验所要考虑的影响因素是:水口吐出孔数。其中 SEN 为 3 孔时在底部开  $\phi 35$  mm 的直孔,SEN 为 4 孔时在底部中心两侧分别开  $\phi 25$  mm 直孔,如图 2 所

示,结构参数如表1所示。试验所要考察的指标是:结晶器液面波动值和流股冲击深度,其中以液面波动值为主要考察指标,液面波动值包括水口附近、宽度1/4处和窄面处3个点,由DJ800系统采集。其他的操作参数如表2所示。

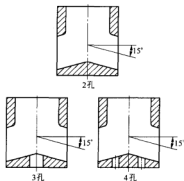


图2 SEN模型结构图

表1 SEN结构参数

吐出孔数	内径	侧孔高度	侧孔宽度	侧孔倾角	底孔直径
2	φ75 mm	90 mm	35 mm	15°	φ35 mm
3					φ25 mm
4					φ25 mm

表2 各断面的试验参数变化表

断面/mm	流速/(m·min <sup>-1</sup> )	吹气量/(L·min <sup>-1</sup> )	SEN深度/mm
1800	1.4~1.5	1~2	120~130
2300	1.3~1.4		
2800	1.1~1.2		
3250	1.1		

### 3 试验结果与分析

#### 3.1 液面波动值

取水口处、1/4处和窄面处三处液面波动的平均值来表征整个液面波动的值,结果如图3所示。由图3可见,结晶器液面波动随SEN吐出孔数的增加而减小。对于断面1800 mm、2300 mm、2800 mm和3250 mm结晶器,3孔水口的液面波动比2孔水口的波动分别减小了约26%、23%、29%和17%,4孔时是40%、32%、41%和29%,而且2孔水口的液面波动普遍较大,3孔水口的液面波动适中,4孔水口的液面波动最小也较合理。

在模拟结晶器总水量不变的条件下,水口存在底

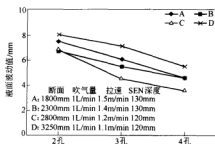


图3 SEN孔数对液面波动的影响

孔后,由于底孔起了分流作用,使得从水口两侧孔喷出的水流量和流股动能相应的减少了,从而上回旋流股的动能也降低,这样就减小了上回流股对液面的冲击力,因而结晶器液面波动会降低。随着水口底孔数增多,这种分流作用也增大。故水口吐出孔数增多,结晶器液面波动会减小。

#### 3.2 流股冲击深度

试验中观察到,3孔和4孔水口侧孔流股的冲击深度比2孔水口流股的冲击深度小15%~25%,这有利于减少气泡被流股冲击到结晶器底部的量,从而减少气孔或皮下气泡的发生率。但是,采用3孔和4孔水口时,它们的底孔流股冲击深度可达到860~1200 mm,比侧孔流股的冲击深度大50%以上,这不利于结晶器中心区域的气泡和夹杂物的上浮以及坯壳的均匀凝固生长,也容易造成皮下夹杂、气孔缺陷和拉漏事故。

#### 3.3 结晶器流场

采用不同孔数的水口时,结晶器内的流体流动行为是不一样的,如图4和图5所示。在本试验条件下,采用2孔水口时,两侧孔流股的冲击深度较深,上、下两个回旋区都较强而且明显,这有利于热量的交换以及夹杂物被吸附上浮去除;不过上回旋流股对液面的冲击动能较大,所以造成液面波动较大,且由于2孔水口下回旋流股力度较强,也能将气泡冲击到很深的地方,也有可能造成皮下夹杂和气孔等缺陷,这是2孔水口的不足。

采用3孔和4孔水口时,有了底孔分流作用,使得上下两个回旋区的力度和范围都变小了,特别是4孔水口,下回旋最弱,时隐时现,上回旋流股力度小,对液面的冲击力小,所以液面波动较之2孔的就小了。不过,采用多孔水口时也存在一系列问题:上下两个回旋流股流动力度和范围小,不利于钢液热量的及时交换和补充,易造成保护渣的不完全熔化和结壳的发生;底孔流股冲击深,在过热水的不断冲刷后会造造成凝固

坯壳的不均匀生长或造成拉漏事故;由于水口开孔多,落,影响生产的顺利进行。结构复杂,局部承受钢水的冲击力大,易发生断裂而脱落。

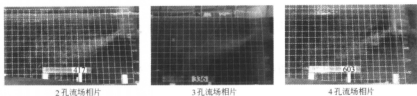


图4 结晶器流场相片

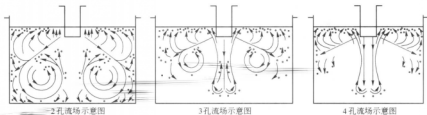


图5 结晶器流场示意图

#### 4 结论

虽然2孔水口的液面波动和流股冲击深度都比3孔、4孔水口的液面波动和侧孔流股冲击深度大,但综合考虑,3孔、4孔水口较之2孔水口存在更多的问题如结晶器表面热量交换不足、中心部位凝固坯壳不能均匀生长、形成气孔等,以及存在更大的安全隐患如易引起拉漏事故、水口下部易发生断裂脱落等,而且在现有的连铸技术水平条件下,可以通过电磁制动等辅助手段来改善2孔水口液面波动过大等不足,因此,为了生产顺利进行,以及浇铸出高质量的铸坯,选用2孔水口较合理。

#### 参考文献

- Herbertson J. Modelling of Metal Delivery to Continuous Casting

Moulds. In: 74th Steelmaking Conference Proceedings, 1991: 171-185

- Gupta D. A water model study of the flow asymmetry inside a continuous casting slab mold. Metallurgical and Materials Transactions B., 1996, 27(10): 757-764
- 孙伟,苑成河,等. FTSC 薄板坯四孔水口冶金特点. 河北理工学院学报, 2006, 28(2): 28-33
- 于学斌,李小虎,等. 大方坯用四孔浸入式水口操作参数的优化. 连铸, 2006, (2): 4-6
- Ferretietal A. Submerged nozzle optimization to improve stainless steel surface quality at Terni Steelworks. In: 68th Steelmaking Conference Proceedings, Vol. 68, 1985: 49-57
- Bessho N, et al. Numerical analysis of fluid flow in continuous casting mold by bubble dispersion model. ISIJ Int., 1991, 31(1): 40-45

# 水平连铸中间包内钢水流动特性研究

宋建平<sup>1</sup> 李京社<sup>1</sup> 杨树峰<sup>1</sup> 谢翠红<sup>1</sup> 石绍兴<sup>1,2</sup> 左 著<sup>2</sup> 钟春生<sup>2</sup>

(1 北京科技大学 2 衡阳华菱钢管有限公司)

**摘 要:**依据 15 t、 $\phi 120$  mm 水平连铸中间包实际,采用 1:1.5 的相似比建立了水模拟系统,对水平连铸中间包内钢液的流场进行了模拟研究,得出了水平连铸中间包内钢水流场与弧形连铸中间包内钢水流场的主要区别,提出了优化水平连铸中间包钢水流场的方向。

**关键词:**水平连铸 中间包 水模型实验

## Study on Flow Behaviour in the Horizontal Continuous Casting Tundish

Song Jianping<sup>1</sup> Li Jingshe<sup>1</sup> Yang Shufeng<sup>1</sup> Xie Cuihong<sup>1</sup>  
Shi Shaoxing<sup>1,2</sup> Zuo Zhu<sup>2</sup> Zhong Chunsheng<sup>2</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Hengyang Hualing Steel Tube Co., Ltd.)

**Abstract:** According to the actual horizontal continuous casting tundish of 15 t and  $\phi 120$  mm pipe billet, the system of water model was established by similarity ratio of 1:1.5 and the flow field in the horizontal continuous casting tundish was studied. The main difference between the flow field in the horizontal continuous casting tundish and the flow field in the curved continuous casting tundish was obtained and the orientation to optimize the flow field in the horizontal continuous casting tundish was pointed.

**Keywords:** horizontal continuous casting tundish water modelling

## 1 引言

随着中间包冶金技术的发展和完善,中间包不仅是把钢水均匀分配给各个结晶器和实现多炉连浇的中间容器,而是承担越来越多炉外精炼功能的精炼容器,净化钢水是现代连铸中间包的重要功能<sup>[1]</sup>。中间包内钢水的流动状态,对延长钢水在中间包内的停留时间、减少卷渣和改善夹杂物上浮排出有重要作用,直接影响连铸坯的质量。

水平连铸与弧形连铸在工艺上有很大差别,水平连铸结晶器与中间包是封闭地联在一起,中间包成了水平连铸夹杂物上浮的最后一个环节,水平连铸的结晶没有弧形连铸的直立段供夹杂物上浮,因此水平连铸中间包与弧形连铸中间包相比承担了更多的净化钢水的作用,为了延长钢水在中间包内的停留时间,水平连铸中间包钢水液面一般都比比较高。中间包的形状和连铸与弧形连铸相比有较大差别。目前弧形连铸中间包内钢水的流动特性研究较多,但对水平连铸中间包钢水流动特性的研究尚不多。

以衡阳钢管 15 t 水平连铸中间包为工程背景建立

了水模拟系统,研究水平连铸中间包内钢水的流动特性。

## 2 实验原理及方法

水模拟实验的理论依据是相似原理,即在几何相似和动力学相似的条件下,模型和原型流动相似。本实验选择模型与原型的相似比为 1:1.5。对于动力学相似要求模型与原型的雷诺数  $Re$  和弗劳德数  $Fr$  分别相等,中间包模型与原型中的流体流动状态均已处于第二自模化区,系统的流动状态与雷诺数  $Re$  的关系不大<sup>[2,3]</sup>,只要保证与重力有关的弗劳德数  $Fr$  相等即可,由此可以算出模型中间包中水的流量。

本实验采用“刺激—响应”实验技术。将饱和 KCl 溶液快速注入钢包水口中,由电导探头测量两水口出口处的电导变化情况,利用 DJ800 系统进行数据采集,并将数据保存在微机中,对数据进行处理可得到停留时间分布曲线,即 RTD 曲线。

通过 RTD 曲线可以直接得到从示踪剂加入到流到水口的最小停留时间  $t_{min}$  和示踪剂浓度达到最大的峰值  $t_{max}$ 。根据 Ahuja 和 Sahai 提出的修正组合流动模



型<sup>[4]</sup>就可以计算出中间包流体死区的百分比  $V_{dr}$ 、活塞流体积百分比  $V_{ap}$ 、混合流体积百分比  $V_{m\phi}$ 。

### 3 水模系统的建立

水平连铸中间包钢水液面高,长和宽均不大,水口面是直立的,其他三个面都有一定斜度,两边略有倾斜,后面斜度较大。图1给出了水平能够连铸中间包的结构和尺寸。

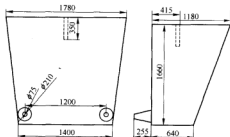


图1 水平连铸中间包结构和尺寸图

水模拟系统由上水系统、示踪剂加入系统、数据采集系统和排水系统四部分组成,具体包括由钢包、有机玻璃中间包模型、长水口、中间包内控流装置、示踪剂加入装置、电导探头、电导率仪和数据记录仪等。中间包实行与模型对应的工艺参数如表1所示。

表1 中间包实型与模型对应的工艺参数

实验参数	原 型	模 型
水口流速/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	3.0	0.173
工作液面/mm	1440	953
流间距/mm	1200	800
单个水口流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	2.034	0.738
水口插入液面深/mm	350	230

## 4 试验结果与讨论

### 4.1 原型中间包

实验所得 RTD 曲线如图2所示,结果如表2所示。

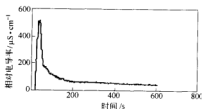


图2 水平连铸原型中间包的 RTD 曲线

表2 原型水模试验结果

水 口	最小停留时间 /s	最大停留时间 /s	平均停留时间 /s	全混区 /%	死区 /%	活塞流 /%
水口一	16	1281	649	48.74	49.93	1.33
水口二	17	1281	708	54.06	44.73	1.20

从实验所得 RTD 曲线可以看出:(1)从示踪剂加入到从水口检测到结果的时间间隔很短只有 16 s 和 17 s,形成了近似的短路流,这样对应钢水为钢水从长水口流出到开始流出中间包的时间间隔只有十几秒,也就是说部分钢水在中间包中停留的时间只有十几秒,夹杂物几乎没有上浮的机会。(2)曲线还有一个显著的特点就是变化急剧,浓度从零迅速变化到峰值然后又迅速减小,表现在曲线上就是有一个很尖的峰。表现在实验中就是当 KCl 加入后经过很短时间就流到水口,然后迅速到达峰值,在很短时间(大约 100 s)所加 KCl 基本全部流出,浓度迅速下降,所加 KCl 还没来得及和周围混匀就从水口流出,说明在中间包内从长水口流出的钢液还没来得及和周围钢液混匀就直接从水口流出,这就使得钢液在中间包的平均停留时间很短,来不及扩散形成死区。

从表2可以看出,水平连铸中间包的最小停留时间很短,这是由于注入点与中间包水口之间距离很近而二者中间又没有任何控流装置;另外,水平连铸中间包的理论停留时间比弧形连铸要长,这使得水口的抽引力对中间包内的流场影响减小,不利于中间包内钢水的活跃,容易产生死区。

### 4.2 改进中间包

改进中间包是在原型的基础上在后面加一定形状的冲击区,并在冲击区前端放置挡墙。实验所得改进 RTD 曲线如图3所示,结果如表3所示。

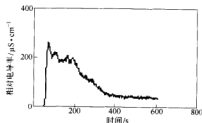


图3 水平连铸改进中间包 RTD 曲线

表3 改进中间包实验结果

水 口	最小停留时间 /s	平均停留时间 /s	全混区 /%	死区 /%	活塞流 /%
水口一	55	1053	60.12	36.57	3.31
水口二	45	948	54.40	42.89	2.71

从图3和表3可以看出改进后的中间包内流体的流动特性有了很大改善,RTD曲线接近正态分布,最小停留时间和平均停留时间延长,死区比例减少。最小停留时间延长主要是因为注入点到水口之间的距离变大了,而且二者之间放有挡坝阻止了钢液直接流向水口避免了短路流。平均停留时间延长是因为在中间包内有了更大比例的循环流,当钢液向水口流动遇到坝后就会改变流动方向,改为向上流,经过一个大循环后流向水口。大的循环流动有利于夹杂物碰撞长大和上浮。

## 5 结论

(1)目前使用的中间包最小停留和平均停留时间短,死区大不利于夹杂物上浮,需要进行优化。

(2)水平连铸中间包结构优化的方向:1)增加注入点和中间包水口的距离,可以考虑在中间包后面加冲击区或增加中间包容量使中间包的宽度变大;2)在冲入点放置阻流器改变注入点处钢液流动方向,或者

在注入点和水口之间放置坝阻挡钢液直接流向水口形成短路流。

(3)水平连铸中间包流动特性与弧形连铸相比有以下不同:1)水平连铸中间包内主要是上下的纵向流,钢液的搅动主要靠注入钢液的势能;2)水平连铸中间包的理论停留时间较长,水口抽引力小,对活跃流场作用较小。

## 参考文献

- 1 王建军,包燕平,曲英. 中间包冶金学. 北京:冶金工业出版社, 2001
- 2 Sahai Y, Burval M D. Validity of Reynolds and Froude similarity criteria for water modeling of melt flow in tundishes. Proc. of the Electric Furnace Conf. eds. Iron and Steel Society Inc., Atlanta; Castanarite K A, 1992: 469-474
- 3 Koria S C, Singh S. Physical modeling of the effects of the flow modifier on the dynamics of molten steel flowing in a tundish. ISIJ Int., 1994, 34(10): 784-793
- 4 Sahai Y, Ahuja R. Fluid dynamics of continuous casting tundishes—physical modeling. Ironmaking and Steelmaking, 1986, 13(5): 241-247

# 水平连铸中间包钢液流场的数值模拟研究

谢翠红 李京社 王安仁 杨树峰

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘要:** 根据某厂水平连铸中间包的结构及操作工艺参数,采用数学模拟等方法研究了水平连铸中间包的钢水流动状态。采用 Fluent 软件进行模拟计算,分析比较了三維流场与实际中间包的受侵蚀情况,同时对二維流场的不同截面进行了讨论。结果表明,三维计算结果与实际包型受冲刷位置基本一致;距离包壁远的  $x-z$  截面所形成的循环较距离近的  $y-z$  截面大。建议加大浇铸位置与包壁的距离作为包型的改进方向。

**关键词:** 水平连铸 中间包 流场 数学模拟 Fluent

## Mathematical Modeling of Horizontal Continuous Casting Tundish

Xie Cuihong Li Jingshe Wang Anren Yang Shufeng

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** According to the structure and process parameters of the horizontal casting tundish in a specific steel plant the liquid steel flowing process is mathematically simulated. The present paper numerically calculates, compares and analyzes the corroded situation three-dimensional fluid flow field and practical tundish using software Fluent, and two-dimensional fluid flow field at different section is analyzed. Result show that the corroded situation is the same mainly as numerical modeling and the used tundish; the circulation is more greater made by the  $x-z$  cross-section which is far of wall compared to the  $y-z$  cross-section near wall. Suggest Extending the distance of pouring position and wall as a revised aspect.

**Keywords:** horizontal continuous casting tundish fluid field mathematical modeling Fluent

### 1 引言

作为水平连铸中间包而言,它是这一冶金流程中钢水中非金属夹杂物上浮和排除的最后环节,也是关键环节。合理的中间包钢液流动方式和状态,可以延长钢水在中间包内的停留时间,减少卷渣和促进夹杂物上浮排出。国内外对于弧形连铸中间包冶金技术的研究很多,但是对于水平连铸中间包研究较少。

本研究针对某钢厂水平连铸中间包的结构和操作工艺参数,建立描述中间包钢水流动的数学模型,并用商业软件 Fluent 求解方程,研究了实际中间包钢液流场,找到存在问题,从而提出了对中间包形状的优化设计方向。

### 2 问题的提出

水平连铸是连续铸钢领域中一项新的技术,随着分离环、拉坯机、结晶器等关键技术的突破及连铸工艺的成熟,近年来发展较快。特别适于那些要求铸坯规格较小、品种多、批量小、质量要求较高的企业,尤其是在特殊钢及不锈钢领域得到了较快发展。如  $\phi 30$ —

120 mm 的方(圆)坯,这是一般的立式或弧形连铸机所难以实现的。

由于该中间包钢水流场不佳,导致大型夹杂物没有充足的上浮时间,铸坯中大型夹杂物总量平均为 20 mg/10 kg 左右,远远高于国内纯净度控制得好的钢厂,已不能满足企业发展高纯净钢的要求;另外,中间包受侵蚀严重(如图 1 所示),加大了大型夹杂物的来源。



图 1 原型中间包侵蚀图

### 3 数学模型的建立及求解

#### 3.1 控制方程

钢液在中间包内的流动是一个复杂的湍流流动过程,但在浇铸过程中,钢液温度基本不变,可以简化为稳态等三维湍流流动。描述钢液在中间包内流动的方程有连续性方程、动量方程即纳维-斯托克斯(Navier-Stokes)方程,以及描述湍流的由Lauder和Spalding的 $k-\epsilon$ 双方程模型。方程的具体形式参见文献[1]。

#### 3.2 边界条件

(1) 对于中间包固体壁面处的钢液,采用无滑移边界条件;

(2) 在自由表面,忽略渣层的影响,除垂直于表面的速度分量外,其余各变量梯度为0;

(3) 对于近壁面区的钢液,采用壁面函数对其速度和湍流特性进行修正;

(4) 中间包入口处钢液速度垂直向下,入口速度由拉坯速度及铸坯断面根据质量守恒确定;出口采用压力边界条件。

#### 3.3 计算条件

本文以某钢厂双流水平连铸中间包为研究对象,其结构尺寸如图2所示。长水口内径为55 mm,出水口为圆台形,内径分别为210 mm和75 mm,液面高度为1440 mm,铸坯尺寸为 $\phi 140$  mm,拉坯速度为3 m/min。

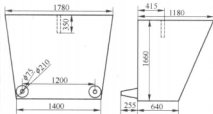


图2 水平连铸中间包结构示意图

#### 3.4 网格的划分与求解

采用非结构网格划分格式,为了加快收敛速度,在入口及靠近壁面处的网格划分得密些,网格数量约为480000。网格划分如图3所示。采用SIM-PLEC法,利用商业CFD软件Fluent求解各方程。

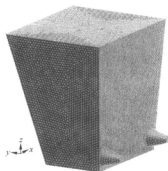


图3 网格图

### 4 计算结果及讨论

#### 4.1 原型中间包钢液三维流场分析

由图4和图5不难看出,中间包的钢液从钢包注入后,以较大的速度直冲向包底,然后向四周快速散开,直达包底的钢液迅速分开,一部分受到侧墙的约束,向上运动;另一部分直接由水口流出,这点我们从图5中也可以看出来。这不可避免地造成了对包壁以及水口的强烈冲刷,并且冲刷下来的耐火材料以及钢水中夹杂物的流径短,没有充足的时间上浮,使得夹杂物去除困难,这也是该中间包水口以及包壁受到侵蚀,钢水中大型夹杂物较多的主要原因。三维流场图中中间包壁所受冲刷与实际的冲刷(图1)基本一致。

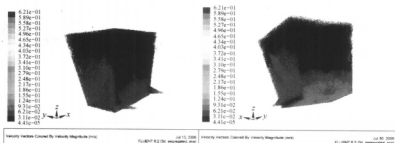


图4 原型中间包三维流场图

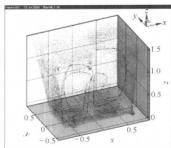
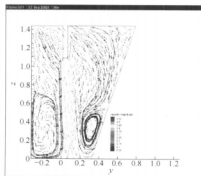


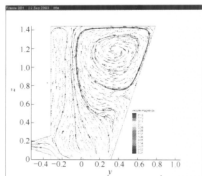
图5 三维流线图

#### 4.2 原型中间包钢液二维流场分析

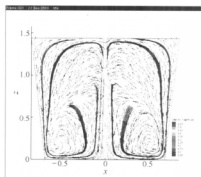
由图6可以看出,到达直冲包底的注流的流速较大,由于与壁面的冲击,使得能量减小,再加上中间包本身的液面就很深,从而使得向上运动的钢液绝大部分不能到达液面就受到入口流股的卷吸使其周围的钢水向下流动,这样就造成了沿侧墙向上流动的钢水向中间包长水口运动的局部循环流区,最大循环高度0.7 m,只有液面的一半。这种局部循环不利于夹杂物的上浮。另外,由于沿侧墙运动的钢液没能到达液面,从而没有使得循环流区以上的区域得到向上运动的机会,这部分钢液由于长水口的卷吸作用,向长水口中心聚集,随着注流而到达包底,继续进行类似注流的运动,只是能量越来越小,从而没有足够的能量循环而跟着从包底向水口运动的那股流钢液流向外水口。

图6  $y-z$  截面速度矢量图及流线图  
(水口轴线中心面)

从图7中可以明显的看出,到达包底部的钢液对水口的直接冲刷以及短路路的形成。另外,从图7中可以看出由于卷吸作用的逐渐变小,形成了在靠近液面的中上部的循环区,与侧墙形成的局部循环流区基本消失,这种大的循环增加了钢液在中间包内的停留时间,有利于夹杂物的碰撞长大与去除。

图7  $y-z$  截面(出口)速度矢量及流线图

与图6不同的是,图8钢液形成的循环较大,基本接近液面,使得钢液可以运动较长的距离,增加了钢液的停留时间,能将部分钢液达到钢液面,因此这种流动有利于夹杂物的碰撞长大以及上浮去除。

图8  $x-z$  截面速度矢量图及流线图  
(长水口轴线中心面)

#### 4.3 改进方向

通过以上的分析,要想改进原型中间包,从流场的角度,我们首要的考虑就是延长浇铸位置与包壁的距离(通过  $y-z$ 、 $x-z$  截面的循环区域可以得到这一点),扩大循环区;从保护水口以及包壁受到侵蚀的角度看,延长浇铸位置距离水口的距离,可以有效的保护水口,从而解决实际生产中不易换水口的技术难题。这样既可以保护水口,也可以减少钢液中的夹杂物。

#### 5 结论

(1) 三维流场计算显示,中间包受冲刷的位置与实际生产基本一致;

(2) 计算结果表明,距离包壁远的  $x-z$  截面所形成的循环大,延长了钢水在中间包内的停留时间,有利于夹杂物等上浮,同时减少了受侵蚀的程度。

(3) 建议延长浇铸位置距离包壁的距离作为中间包改进的方向。

### 参考文献

- 1 王建军,包燕平,曲英. 中间包冶金学. 北京:冶金工业出版社, 2001: 197~200
- 2 张美杰,汪厚值,等. 连铸中间包内钢液流场数值模拟的研究进展. 武汉科技大学学报(自然科学版),2004,27(3):245~249
- 3 张美杰,汪厚值,等. 溢流控制器结构对中间包流场影响等数值研究. 炼钢,2005,21(5):42~45
- 4 黄奥,汪厚值,等. 连铸中间包挡墙设置优化的数学模拟研究. 炼钢,2005,21(6):27~47

# 中间包注流区流动特征研究

陈玉鑫 李 宏

(北京科技大学)

牛士珍 梁 玫

(石家庄钢铁有限责任公司)

**摘 要:** 利用简化的水模型对中间包注流区的流场进行了研究,发现流体在注流区内,长水口周围形成一个大致呈套筒状的流动形态。套筒底部由中心向边缘流动,上部由边缘向中心流动,套筒的上部会明显地向浇铸区偏移。流体在挡墙上方附近有时会产生反卷,一般都会分流,流向长水口底部。挡墙高度对最小停留时间的影响小于长水口位置的影响,长水口位置影响曲线呈“V”形。

**关键词:** 中间包注流区 回流 环流区 停留时间

## Study for Flow Characteristics in Tundish Pouring Area

Chen Yuxin Li Hong

(University of Science and Technology Beijing)

Niu Shizhen Liang Mei

(Shijiazhuang Iron and Steel Co., Ltd.)

**Abstract:** This paper studies the flow characteristics in tundish pouring area using a simplified water model. It has found that there is sleeve flow in the pouring area. The fluid flows from centre to edge in the base of the sleeve while from edge to centre in the top. The top of the sleeve leans to the casting area. The flow splits on the top of the wall with a second branch produced, sometimes rolls back to the long nozzle. The height of wall has relatively less influence to minimum residence time than the depth the long nozzle submergences. When long nozzle goes high, the minimum residence time goes down and then up.

**Keywords:** tundish pouring area reflux circumfluence area residence time

## 1 引言

钢水在流出长水口进入中间包注流区后的流动状态,对于减少注流卷吸空气、增加停留时间,促进夹杂物上浮和防止卷渣等有着重要的影响。但迄今为止的研究<sup>[1-6]</sup>均没有涉及注流区流场的细节,影响了进一步优化中间包的工作。本研究以石钢炼钢厂中间包为原型,设计了能够观察中间包注流区流场的简化水模型,研究了这一区域流体的流动。

## 2 实验原理及方法

设钢水注入的位置大致处于中间包注流区的中心部位。钢水在注流区内的流动是点源流出散开向一个方向流动的三维流场,如果制作与原型一样的模型,模拟时很难看得清楚流线的变化。假设钢水从长水口流出后呈扇面对称铺开,就可以通过“挡墙/长水口/边墙”间的任意一条直线所在的垂直断面,来观察钢水从长水口出来后流场流线的变化。因此,本研究制作了一个模拟从长水口经挡墙到浇铸区边墙的狭窄水槽,模拟水槽内厚 60 mm,液面高为 800 mm,挡墙高度可

调节,为 400~700 mm,水口横向位置可调节,出口至水槽底部距离为 200~600 mm。实验装置如图 1 所示。

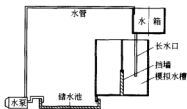


图1 水模型装置简图

实验使用高锰酸钾水溶液作为指示剂,加入位置是模拟长水口内。分组研究了不同挡墙高度和水口位置(即长水口底部到中间包底部的距离)对流场的影响。实验编号以“S”表示水口位置,以“1”表示挡墙高度,例如编号 S214 表示水口位置高 200 mm,挡墙高 400 mm。

## 3 实验结果与讨论

本文所使用的部分名词定义如下。反卷:指流股

在上升到一定高度后产生的折向长水口流动的趋势;分流:指流体在流动过程中由一支分为两支流动的行为;回流:在流动过程中出现的远离出口或折向进口方向的行为,一般伴随分流现象出现;折流:流体改变流动方向的行为;环流(区):流动过程中部分流体围绕某一区域中心作环绕运动的状态称为环流,其区域称为环流区;气泡流:由于气泡上浮作用带动气泡附近流体向上的流动现象。

### 3.1 “挡墙/长水口/边墙”间流动现象

“挡墙/长水口/边墙”断面上的流场情况如图2所示。流体从长水口出来后,到底面先分开两支向上流动,右侧形成环流,左侧流向出口浇铸区。可以看到右边环流较慢,因而断定实际中间包注流区的外侧(长水口和边墙之间),比内侧(长水口和挡墙之间)钢水流动要缓慢得多。

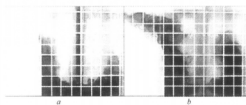


图2 模拟“挡墙/长水口/边墙”断面上示踪剂所显示的流场

### 3.2 “挡墙/长水口”间的反卷与分流现象

中间包注流区纵向流场里会形成两种主要的流动形态:反卷和无反卷,从水口里加入示踪剂后显示的反卷和无反卷情况如图3所示。

图3的上边两张照片是反卷的例子。各图片的中间是挡墙,右边是模拟长水口。当示踪剂加入到模拟长水口里后,随水流一冲到底,然后沿底面流动,到达挡墙边缘后沿挡墙向上流动形成“U”形,之后反卷流动,随后又产生分流,一部分向挡墙左边和表面方向流动,另一部分向水口处回流。越过挡墙的流体起初向上,然后折流向下。尽管示踪剂在流动中因扩散,而使水的颜色多少有些改变,但仍可见到在挡墙右侧形成了一个没有示踪剂的环流区。

图3的下边两张照片是无反卷的例子。示踪剂流股沿着挡墙一直向上流动,在触到液面时向挡墙外流去,并没有向内回卷的趋势,分流点明显向左上方移动。

分流主要影响流场流线的长度,从而影响流体的停留时间,进而影响到夹杂物的上浮。由图4左图可以看出,在挡墙高400 mm时,长水口位置越高,分流点越靠近右侧,出流流体越贴近表面,且流线更长一

些。图4右图是长水口位置为600 mm时,改变挡墙高度时的分流示意图,可见S6时挡墙位置较低一些好。

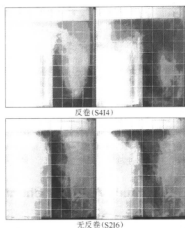


图3 “长水口/挡墙”间实验中产生的反卷现象

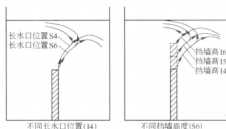


图4 分流流线比较示意图

### 3.3 “挡墙/长水口”间的流线和环流区

流体在中间包注流区内挡墙/长水口间的流线大致可以图5描述。流体沿OA方向向下,出了长水口在A点与环流区接触,有能量和质量的交换。顺底面流动后沿挡墙向上,在E点产生反卷,然后在B点分流,一支沿着BC方向越过挡墙,并向表面附近流去,另一支滞留在环流区。实验中还可以看到一种现象,流体流出水口时由于水口处有气泡上浮带动少量示踪剂向液面流动,在实际生产中水口若实行氩封,氩气会被抽吸到钢水里进入长水口底部,推动附近的一部分流体向上面流动。图5中AC为气泡流的大致流线,环流区对气泡驱动流动有减弱作用。

### 3.4 注流区流动状态的整体描述

由上述推导开来,中间包的注流区的流动状态大致可概述如下。钢水自长水口流出后,直接冲击注流区底面,再从底面向周围铺展开来,碰到挡墙或注流区



壁则折返向上。流体在长水口周围形成一个大致呈套筒状、底面由中心向套筒边缘流动、上部由边缘向中心流动、整体上又向挡墙外流动的流场。套筒状流场的边界厚度在不停地变化,套筒横截面形状不定,边缘上各点至长水口的距离也在不停地变化。由于钢水不断地由注流区向浇注区流去,套筒状流场的上部会明显地向浇注区偏移。“挡墙/长水口/边墙”断面上的流动状态如图6所示。

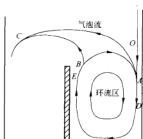


图5 “长水口/挡墙”间流线示意图

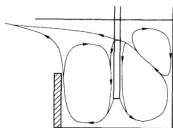


图6 “挡墙/长水口/边墙”断面上的流动状态

### 3.5 长水口和挡墙高度对最小停留时间的影响

钢水在中间包内的停留时间是衡量中间包冶金效果的重要指标。最小停留时间是钢水在中间包内分散后最快到达出口的一支所需要的时间。如果最小停留时间过短,钢水中就可能夹带大量夹杂物来不及上浮。提高最小停留时间,可以促进夹杂物上浮。对实验录像进行分析,取红颜色进入水模型出水口的最短时间为实验的最小停留时间,可作图7。由图7可见,除挡墙15(高度500 mm)时停留时间随水口上升而上升以外,最小停留时间都是随长水口上升而先降后升,呈“V”形。可以推论,长水口位置高一些或者低一些对提高最小停留时间是有利的。挡墙位置对最小停留时

间的影响没有明显的规律性,但是其影响范围一般在15 s以内(S215除外)。可以肯定的是,长水口位置对最短停留时间的影响大于挡墙高度对最短停留时间的影响。

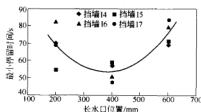


图7 最小停留时间变化趋势

## 4 结论

- (1) “挡墙/长水口/边墙”断面上,流体从长水口出来后,到底面先分开两支向上流动,右侧形成环流,左侧流向出口浇注区。
- (2) 中间包注流区纵向场里会形成两种主要的流动形态:反卷和无反卷。流股在接近表面时发生分流。
- (3) 流体在中间包注流区内挡墙/长水口间形成明显的环流区。
- (4) 流体在长水口周围形成一个大致呈套筒状、底面由中心向套筒边缘流动、上部由边缘向中心流动、整体上又向挡墙外流动的流场。
- (5) 长水口位置和挡墙高度对最短停留时间有影响,长水口位置影响曲线呈V形。

## 参考文献

- 李丽颖,赵雷,姜振生. 优化连铸中间包控流装置的水模实验. 鞍钢科技, 2005, (2): 20-24
- 陶立群,姜茂发,姜学锋,等. 连铸中间包罐采用新型控流装置的模拟试验. 炼钢, 2005, 21(2): 45-48
- 张立,黄耀文,杨时标,等. 连铸中间包罐流控装置水模实验研究. 钢铁, 2002, 37(12): 17-32
- 李丽颖. 连铸中间包控流装置优化的水模实验. 鞍山科技大学学报, 2005, 28(34): 213-216
- 任子平,姜茂发,钟良才,等. 板坯连铸中间罐流控装置试验与应用. 炼钢, 2004, 20(6): 29-36
- Crowley R W, Lawson G D, Jardine B R. Cleanliness improvements using a turbulence-suppressing tundish impact pad. In: Steelmaking Conference Proceedings, 1995, (78): 629-636

# 板坯连铸中间包内钢液流动状况的数值模拟和虚拟脉冲响应实验

赵 宏<sup>1</sup> 韩建军<sup>1</sup> 王忠诚<sup>1,2</sup> 黄 筠<sup>1</sup> 李士琦<sup>1</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院 2 中国国际工程咨询公司)

**摘 要:**选取三种有代表性的中间包工艺情况:生产中现行使用的、取消挡墙和挡坝的、加湍流抑制器的,对太钢第三炼钢厂板坯连铸用中间包内钢液的流动特征进行了研究。研究采用 ANSYS CFX 10.0 商业软件对中间包内钢液流场进行数值模拟,同时采用加入示踪剂进行虚拟脉冲—响应实验研究,分析了钢液在中间包内的平均停留时间和宏观的“死区”大小等参数。结果表明,在现行生产使用的中间包内增加湍流抑制器对减少“死区”比例有明显的效果。

**关键词:**连续铸钢 中间包 数值模拟 虚拟实验

## Simulation Study on the Flowing Status of Steel in the Tundish for Slab Continuous Casting

Zhao Hong<sup>1</sup> Han Jianjun<sup>1</sup> Wang Zhongcheng<sup>1,2</sup> Huang Yun<sup>1</sup> Li Shiqi<sup>1</sup>

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing

2 China International Engineering Consultation Co.)

**Abstract:** Numerical simulation was studied on the flow status of steel liquid in slab continuous casting tundish of No. 3 steel plant in Taiyuan Iron and Steel Group. Commerce software ANSYS CFX 10.0 was applied for the simulation of the following three kinds of process: the actual one, the condition without weir and dam, and that with turbulence inhibitor added. The pulse-response experiment by using of appended virtual tracer element was carried out to examine the average time of steel liquid in tundish and the size of disabled zone in the tundish. The result suggested that the turbulence inhibitor tended to decrease the percent of disabled zone in actual used tundish.

**Keywords:** continuous casting tundish simulation study virtual experiment

## 1 引言

在钢铁冶金连铸过程中,中间包不仅是一个稳压、分配钢水、保证钢水连续浇铸的缓冲容器,而且还是防止钢渣进入结晶器以及去除钢液中非金属夹杂物,提高铸坯质量的关键设备。中间包内流体的流动状况和速度分布对于流体成分和温度的均匀性、夹杂物的上浮与排除有着重要的影响。

本研究以太钢第三炼钢厂板坯连铸中间包为研究对象,采用流体力学商业软件 ANSYS CFX 10.0 进行建模、求解和分析,了解中间包内的钢液在以下三种工况下的流动状况:

- (1) 工况 A——基准工况;
- (2) 工况 B——基准工况内无挡墙挡坝;
- (3) 工况 C——基准工况加湍流抑制器。

## 2 几何条件

太钢三炼钢不锈钢板坯连铸中间包公称容量为 18 t,连铸机拉速为 0.75 m/min,包内钢液注入区和流出区之间设有挡墙和挡坝,包中钢液公称液面深度为 800 mm,中间包的内部几何结构如图 1 所示。钢包水口内径  $d_1 = 70$  mm,插入钢液深度  $h = 200$  mm,中间包出水口(结晶器浸入式水口)内径  $d_2 = 48$  mm。此外,工况 B 和工况 C 的内部结构分别如图 2 和图 3 所示。

## 3 数值模拟

### 3.1 基本假设

考虑到钢液在中间包中的流动是在几何形状、物理条件较为复杂的情况下的流动,远非均匀黏性流体

在无限长管中或无限大平板间的理想流动状态,故采用如下的基本假设:

- (1) 中间包内钢水流动是湍流流动;
- (2) 中间包内钢水流动为稳态态;
- (3) 中间包内钢水液面为自由液面;
- (4) 不考虑温度对密度的影响,即  $\rho$  为常数;
- (5) 忽略表面渣层的影响,钢液面视为自由表面。

### 3.2 基本方程

在解决中间包流场的计算中一般采用  $k-\epsilon$  模型。描述流体在中间包内流动的方程有连续性方程、动量方程 (Navier-Stokes 方程), 以及描述湍流的  $k-\epsilon$  方程。假设中间包内的流体的流动是稳态的并且密度  $\rho$  为常数, 各方程表示如下<sup>[1-4]</sup>:

- (1) 连续性方程:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

- (2) 动量方程 (Navier-Stokes 方程):

$$\frac{\partial (\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu_{eff} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (2)$$

本文采用 Launder 和 Spalding 提出的  $k-\epsilon$  方程模型来确定。

- (3) 湍动能 ( $k$ ) 方程:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \rho u_i k - \frac{\mu_{eff}}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] = G_k - \rho \epsilon \quad (3)$$

- (4) 湍动能耗散率 ( $\epsilon$ ) 方程:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \rho u_i \epsilon - \frac{\mu_{eff}}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right] = (C_1 \epsilon G_k - C_2 \rho \epsilon^2) / k \quad (4)$$

其中:

$$G_k = \mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \left[ \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right]$$

$$\mu_{eff} = \mu_t + \mu$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon}$$

式中,  $C_1, C_2, C_\mu, \sigma_k, \sigma_\epsilon$  为经验常数, 采用 Launder 和 Spalding 的推荐值:  $C_1 = 1.43, C_2 = 1.93, C_\mu = 0.09, \sigma_k = 1.0, \sigma_\epsilon = 1.3$ 。

### 3.3 边界条件

本研究主要针对单流板坯连铸用中间包, 考虑到中间包的对称性, 并且为了缩短求解时间, 取中间包的  $1/2$  区域作为研究对象 (本研究也曾经对整个中间包区域按同等大小的网格进行过计算, 两者计算的结果没有明显的差异)。

在计算过程中采用的边界条件如下<sup>[5-7]</sup>:

(1) 入口处的速度垂直于水平面, 视为稳定的二维流动, 入口速度由流体进入中间包内的体积流量和入口面积算出, 并假定入口截面上速度分布均匀。经计算得出本实验的入口速度为  $0.596 \text{ m/s}$ 。

(2) 出口处的边界以出口静压力来设定。在参考

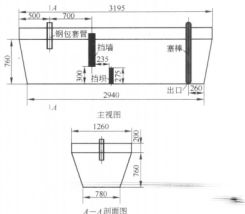


图1 工况A中间包内部结构



图2 工况B中间包内部结构

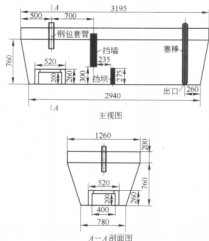


图3 工况C中间包内部结构

压力为 0 atm 下,出口静压力为 101325 Pa。

(3) 对称面上的所有变量梯度都为 0。

(4) 其他壁面视为无滑移边界条件,在钢液墙上切应力为 0,且接近墙面的速度不会受到墙面的摩擦力而减小。

### 3.4 数值求解

本研究采用 ANSYS CFX 10.0 内置的求解程序进行求解。为了使计算结果更精确,对于入口处、出口处以及挡墙挡坝和湍流抑制器处进行网格细化,模型的网格总数约为 12 万。

中间包内钢液稳态流动流场的数值模拟的中止条件为:计算残差  $< 10^{-4}$ ,计算步数  $< 1000$  步。

整个求解过程在 P4 2.0 GHz 微型计算机上进行,耗时约为 6 小时。

## 4 虚拟实验

### 4.1 实验原理

在一个稳态的流程中在某一时刻( $t=0$ )于反应器的入口投入质量为  $G_0$  的示踪剂,在反应器的出口观测示踪剂浓度  $c$  随时间的变化,可得到的响应曲线(响应曲线图在实验结果中给出)。此脉冲实验表征了该反应器中流体流动的宏观特征,其数值特征参数为平均停留时间  $\bar{\tau}_c$ ,定义如下:

$$\bar{\tau}_c = \frac{\int_0^{\infty} (ct) dt}{\int_0^{\infty} c dt} \quad (5)$$

本研究采用数值方法模拟过程,积分式(5)化为求和:

$$\bar{\tau}_c = \frac{\sum_{i=1}^N c_i \Delta t_i f_i}{\sum_{i=1}^N c_i \Delta t_i} \quad (6)$$

由于三种工况下,钢液的总体积有差别(液面高度都为 800 mm,挡墙挡坝、湍流抑制器都占去一定的体积),据此,将平均停留时间  $\bar{\tau}_c$  换算到无因次指标死区百分数  $\theta$  进行比较。 $\theta$  与  $\bar{\tau}_c$  之间的换算公式为:

$$\theta = (1 - \bar{\tau}_c / \tau_{avg}) \times 100\% \quad (7)$$

此外,由刺激—响应曲线得出示踪剂在中间包内的最短停留时间  $\tau_0$  和峰值时间  $\tau_{max}$ 。

### 4.2 实验过程

本研究采用 ANSYS CFX 10.0 中示踪剂传输模型进行虚拟的刺激—响应实验。即在上述数学模型中进行计算稳态中间包速度场,得到收敛的流场后,进一步进行非稳态的示踪剂虚拟实验。根据出口处示踪剂浓

度变化的特征,设定了对实验过程进行记录的时间点。虚拟实验的整个计算过程耗时约为 10 h。

本虚拟实验模拟了在入口处以 0.2 s 时间内将示踪剂(铜丝)以与钢液相同的速度加入到中间包入口处的情况,加入的铜的质量定为在这 0.2 s 内流入中间包的混合液体(记为流体 A)的质量的 1%,随后在出口处记录示踪剂的浓度,将记录到的示踪剂的浓度对时间作图,得到示踪剂浓度变化曲线(浓度响应曲线)。铜的密度为 8000 kg/m<sup>3</sup>,由此可以计算得加入的铜在流体 A 的质量浓度为 70.58 kg/m<sup>3</sup>。

## 5 实验结果

采用 CFX 所提供的后处理软件 CFX-Post 对上述实验结果进行可视化处理。

### 5.1 数值模拟结果

图 4 分别为三种工况下中间包对称面的速度矢量图。

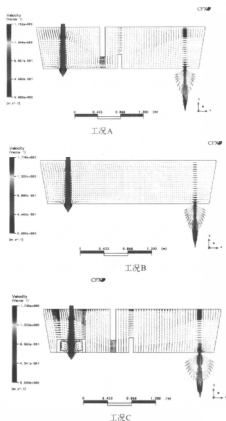


图 4 三种工况对称面上的速度矢量图

比较图4中工况A和工况B可知,钢水由钢包长水口进入,达到中间包的底部,在靠近中间包的侧壁区域都有回流产生。但是在长水口以右的区域,工况A下的中间包由于挡墙和挡坝的作用,钢水在挡墙和挡坝之间有明显的回流区域,使得钢水在中间包内的流动路径加长,增加了钢水在中间包内的停留时间,对夹杂物上浮给予了充分的时间,也降低钢液在中间包内的死区比例。

比较图4中工况A和工况C,中间包在加湍流抑制器后,钢液的流动情况有了明显的不同。钢液在由长水口进入中间包内,首先进入湍流抑制器,钢液的流动受到了湍流抑制器的制约,流速降低,并沿湍流抑制器约束口向上流出。因此,加长了钢液在中间包内的流动路径,从而延长了钢液在中间包内的停留时间,有利于夹杂物的上浮。此外,钢液从湍流抑制器流出时,方向是指向钢水液面的,由此可大大缩短夹杂物上浮的时间。

## 5.2 虚拟实验结果

本研究主要从软件自动记录下的数据中采集在加入示踪剂( $t=0$ )时起,中间包出口处的示踪剂的浓度随时间变化的数据。将三种工况下出口处的示踪剂浓度对时间作图,得到的示踪剂浓度随时间变化的响应曲线,如图5所示。

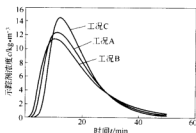


图5 三种工况下示踪剂浓度响应曲线

将所采集到的数据带入式(6)可得到三种工况下的钢液在中间包内的平均停留时间 $\bar{\tau}_c$ ,并换算成死区百分数 $\theta$ 进行比较。由示踪剂浓度响应曲线得到各种工况下的最短停留时间 $\tau_0$ 和峰值时间 $\tau_{max}$ 。结果列于表1。

表1 虚拟实验结果

工 况	$\theta/\%$	$\tau_0/s$	$\tau_{max}/s$
A	4.99	141	617
B	8.16	96	591
C	2.32	151	662

通过对比可知,在中间包内添加湍流抑制器有利

于改善中间包内的各项指标,挡墙挡坝在中间包连铸过程中也起着十分重要的作用。对于如何安置中间包内的挡墙挡坝(包括挡墙距包底的距离、挡坝的高度以及挡墙挡坝在中间包内的位置)和选取湍流抑制器结构需要作进一步的深入研究。

## 6 结论

通过采用ANSYS CFX 10.0对板坯连铸中间包内钢液流动状况的数值模拟和虚拟研究,可得到如下结论:

(1) 中间包在不采用任何挡墙挡坝以及湍流抑制器的工况下,钢液在中间包内的平均停留时间最短,死区比例百分数最大,不利于夹杂物的上浮。

(2) 基准工况下,挡墙挡坝对改善中间包内流场的分布起到了较大的作用,增长了钢液在中间包内的平均停留时间,有利于夹杂物的上浮。

(3) 在基准工况下添加湍流抑制器,钢液在中间包内的平均停留时间明显增长,中间包内的死区比例大幅度降低,给夹杂物上浮提供了一个十分有利的环境,对提高板坯的质量十分有利。

符 号 表

符号	物理意义	单位
$\rho$	流体密度	kg/m <sup>3</sup>
$u_i$	湍流流动的时均速度	m/s
$u_i$	$i$ 方向的速度	m/s
$u_j$	$j$ 方向的速度	m/s
$x_i$	$i$ 方向的坐标值	m
$x_j$	$j$ 方向的坐标值	m
$p$	压力	Pa
$\mu_{eff}$	有效黏度系数	Pa·s
$k$	湍流动能	m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>
$\epsilon$	湍流动能耗散率	m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>
$\mu_t$	湍流黏度系数	Pa·s
$\mu_l$	层流黏度系数	Pa·s
$\bar{\tau}_c$	平均停留时间	s
$t$	时间自变量	s
$c$	反应器出口处示踪剂的浓度	kg/m <sup>3</sup>
$t_i$	从开始加入示踪剂到时间步数为 $i$ 步时的时间间隔	s
$c_i$	$t_i$ 时刻的示踪剂的浓度	g/m <sup>3</sup>
$\Delta t_i$	第 $i$ 步的时间步长	s
$N$	出口处示踪剂量达到(0.95~0.99) $G_0$ 的时间步数	
$\tau_{avg}$	理论平均停留时间	s
$\tau_0$	最短停留时间	s
$\tau_{max}$	峰值时间	s
$\theta$	无因次指标死区百分数	
$G_0$	示踪剂的总加入量	kg

## 参考文献

- 1 曲英,刘今. 冶金反应工程学导论. 北京:冶金工业出版社,1987
- 2 王建军,包燕平. 中间包冶金学. 北京:冶金工业出版社,2001
- 3 沈麒麟,李保卫,等. 冶金传输原理基础. 北京:冶金工业出版社,2000
- 4 李士琦. 冶金系统工程. 北京:冶金工业出版社,1991
- 5 钟良才. 单流厚板坯连铸中间包结构优化. 炼钢,2006,22(3): 10
- 6 Rajeev Kumar Singh, Amitava Paul, Ray A K. Modelling of flow behaviour in continuous casting tundish. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2003, 32: 137-146
- 7 Singh S, Koria S. The physical modeling of steel flow in continuous casting tundish. Ironmaking and Steelmaking, 1993, 20(3):221-230

# T型小方坯中间包控流装置优化的水模型研究

郑卫民

包燕平 卫争艳

(杭州钢铁股份有限公司)

(北京科技大学)

**摘要:** 通过水模型试验,发现该T型中间包不太适合5流小方坯的生产。各流的响应时间相差较大,导致了实际生产中温度分布不均,以及中间流的大型夹杂物没有足够的时间上浮;空包工况下平均死区比例达到了47.41%,使将近一半的中间包容积没有得到充分地利用。本文提出了一种异形挡坝,可以将平均的死区比例控制在9.72%,比较好地改善流场。

**关键词:** 小方坯 中间包 水模型

## Water Model Study on Flow Control Devices in 5-Strand T Type Tundish

Zheng Weimin

Bao Yanping Wei Zhengyan

(Hangzhou Iron and Steel Company) (University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** This T type tundish is not suitable for 5-strand billet manufacture through water modeling. The residence time difference among these nozzles is large, should be responsible for the temperature non-homogeneous and large inclusions do not have sufficient time to flow to the surface in middle nozzle. Mean dead volume fraction is 47.41% in tundish without flow control devices, which conduct nearly half of the volume hasn't been used well. In this paper a deformed dam is obtained, which can decrease the mean dead volume fraction to 9.72%, and the fluid flow can be improved.

**Keywords:** billet tundish water model

### 1 引言

中间包作为冶金过程中比较重要的冶金容器之一,对提高连铸坯质量起着至关重要的作用。近年来的文献表明,连铸坯中的许多大型夹杂物,是在中间包中没有足够的时间上浮,而直接随钢水流入结晶器中造成的。因此,在生产中选择合适的中间包控流装置,通过改变钢液的流动路线,给大型的夹杂物提供足够的时间和其他条件使其上浮,进而被渣层吸附去除,显得尤为必要。

实践证明,中间包的水模型实验是寻找合理、有效的控流元件最直观、最方便的方法。为了使多流中间包不仅能较好地去除钢水中的夹杂物,而且还能使各流之间的温度差尽可能减少,操作更加顺行,铸坯质量进一步提高,本文以杭州钢铁公司转炉炼钢车间的5流T型小方坯中间包为原型,建立了1:2的有机玻璃模型,进行控流元件参数的优化研究。

### 2 实验原理及方法

#### 2.1 相似准则

水模拟实验的理论基础是相似原理,即模型与原型

中液体相似的基本条件是几何相似与动力相似。动力相似要求模型与原型中的流体的雷诺数  $Re$  和弗劳德数  $Fr$  分别相等,但满足模型与原型中的两个相似准则同时相等需要建立1:1的模型<sup>[1]</sup>,给实验室实验带来很大的困难。

考虑到在此实验条件下,模型与原型中的流体流动状态均已处于第二自模化区,因此,该系统的流动状态及流速分布与雷诺数  $Re$  无关,只要保证弗劳德数  $Fr$  相等即可<sup>[2]</sup>,则有:

$$(Fr)_{模型} = (Fr)_{原型} \quad (1)$$

$$\text{即: } \frac{gL_m}{u_m^2} = \frac{gL_r}{u_r^2} \quad (2)$$

$$\text{则: } \frac{u_m}{u_r} = \frac{L_m^{1/2}}{L_r^{1/2}} = \lambda^{1/2} \quad (3)$$

$$\frac{Q_m}{Q_r} = \frac{u_m L_m^2}{u_r L_r^2} = \lambda^{5/2} \quad (4)$$

式中  $m$ ——模型;

$r$ ——原型;

$\lambda$ ——比例因子,即模型与原型比例;

$L$ ——长度尺寸, m;

$u$ ——流速, m/s;

$Q$ ——流量, m<sup>3</sup>/s。

本实验确定模型与原型的几何相似比为1:2,公式计算结果如表1所示。

表1 实际流速与实验流量的换算表格

铸坯规格 /mm×mm	实际流速 /m·min <sup>-1</sup>	单流流量 /L·h <sup>-1</sup>	实验流量 /L·h <sup>-1</sup>	工作液位 /mm	实验液位 /mm
150×150	1.5~2.5	358~597	450	700	350
200×200	0.8~1.3	339~552			

## 2.2 RTD 曲线的分析

由于流体在中间包内的流动并非理想流动,因此按照改进的混合模型分析,中间包内的流体流动可视为由三个部分<sup>[3-5]</sup>组成,即活塞流区、全混流区和滞流区(死区)。这三个区的大小可由实验所测得的RTD(Residence Time Distribution)曲线计算而得。

$$\text{活塞流体积分数: } V_p = \frac{\theta_{\min}}{2} \quad (5)$$

$$\text{滞留区(死区)体积分数: } V_d = 1 - \theta_{AV} \quad (6)$$

$$\text{全混流体积分数: } V_m = 1 - V_p - V_d \quad (7)$$

其中:

$$\text{无因次时间: } \theta_{\min} = \frac{t_{\min}}{t_s}; \theta_{AV} = \frac{t_s}{t_s}; t_s = \frac{\sum tC(t)}{\sum C(t)}; t_s = \frac{V}{Q_m}$$

式中  $t_{\min}$ ——从示踪剂的加入到中间包出口处示踪剂开始响应的时间;

$t_{\text{peak}}$ ——从示踪剂的加入到中间包出口处示踪剂浓度达到最大的时间;

$Q_m$ ——水的体积流量;

$V$ ——实验时中间包内水的体积。

## 2.3 实验方法

本实验采用“刺激—响应”的方法。在钢包水口处瞬时加入250 mL饱和的KCl溶液作为示踪剂,用3台电导仪同时测量中间包对称的3个水口处的RTD曲线,并根据RTD曲线计算每个水口的平均停留时间、滞止时间和死区比例。实验装置如图1所示,为描述方便,将5个水口按从左到右依次编号为1~5。

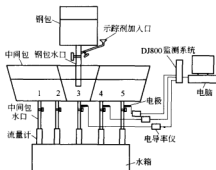


图1 实验装置示意图

在水模型实验中采用了中国水利水电科学院研制的DJ800型多功能监测系统对3、4、5三个水口处的电导率变化进行实时监测和记录。

## 2.4 控流装置方案

由于机钢中间包内渣层较厚,若采用导流隔墙、挡墙等控流装置,会给排渣带来很大的困难,造成渣无法排尽。因此,控流装置的设计以挡坝为主。

该实验所采用的12种挡坝如图2所示。

其中1~4号挡坝均有5个高度的试验,图中所有尺寸均为实验室尺寸。

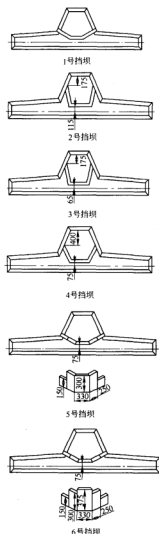
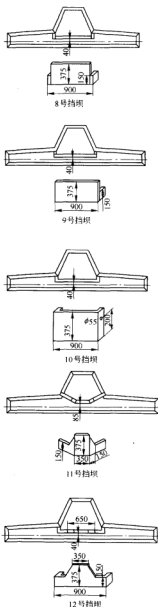






图2 各种挡坝示意图



### 3 实验结果及分析

所有挡坝实验结果如表2所示。

表2 水模型实验结果

方 案		$t_{\text{max}}/\text{s}$	$t_{\text{mid}}/\text{s}$	$t_{\text{min}}/\text{s}$	$V_{\text{出}}/\%$	$V_{\text{中}}/\%$	$V_{\text{底}}/\%$	$V'/\%$
空 包		8	17	69	52.91	51.01	38.30	47.41
1号挡坝	200 mm	43	50	121	38.71	27.30	7.11	24.37
	175 mm	51	60	146	39.87	25.12	2.55	22.51
	150 mm	62	56	130	43.62	29.29	5.90	26.27
	125 mm	46	54	133	40.42	24.00	1.26	21.89
	100 mm	55	53	114	36.98	25.14	4.80	22.31
2号挡坝	200 mm	29	54	112	42.69	29.20	13.21	28.37
	175 mm	27	36	91	45.68	29.72	12.58	29.33
	150 mm	20	63	118	49.42	30.89	17.36	32.56
	125 mm	23	48	106	44.69	29.73	11.87	28.76
	100 mm	20	49	114	47.38	30.23	14.48	30.70
3号挡坝	200 mm	33	31	94	47.02	38.18	24.33	36.51
	175 mm	26	56	134	45.88	27.60	7.73	27.07
	150 mm	20	41	132	47.90	23.71	9.08	26.90
	125 mm	19	54	114	50.30	33.41	12.12	31.94
	100 mm	31	43	125	49.28	29.18	9.58	29.35
4号挡坝	200 mm	49	60	127	41.90	28.20	10.08	26.73
	175 mm	39	61	129	40.14	28.79	6.80	25.24
	150 mm	33	58	145	39.93	26.00	7.24	24.39
	125 mm	39	63	117	41.87	24.98	6.88	24.58
	100 mm	42	50	127	35.29	20.85	5.47	20.54
5号挡坝		68	56	137	46.19	33.48	4.12	27.93
6号挡坝		65	38	132	30.57	31.02	0.48	20.69
7号挡坝		61	42	96	8.35	17.51	3.29	9.72
8号挡坝		81	74	98	0.99	19.10	13.03	11.04
9号挡坝		84	46	98	1.03	16.06	9.83	8.97
10号挡坝		105	34	49	-4.83	22.88	15.88	11.31
11号挡坝		35	43	101	31.07	28.22	6.67	21.99
12号挡坝		62	38	95	22.29	20.86	8.51	17.22
13号挡坝		55	39	84	18.01	29.81	19.37	22.40

### 3.1 空包试验结果分析

从空包的试验结果可以看出,中部3号水口的滞止时间为8 s,而边部5号水口的滞止时间则为69 s,相差61 s。在实际生产中表现为钢液在5个水口间的分布极其不均匀,3号水口处钢液更新较快,夹杂物没有足够的时间上浮被渣层吸收,就随钢液流入结晶器中,导致该流铸坯质量较差;1号、5号水口处钢液更新缓慢,由于没有钢液的及时补充,此处的温度下降较快,容易出现冻结,使生产不能顺利进行。

另外,通过三个水口计算出的死区比例很大,最大的达到了52.91%,最小的也有38.30%,平均的死区比例为47.41%。表明在空包的状况下,该中间包有至少47.41%的体积没有有效利用。

通过观察模型,可以看到该中间包注流槽较大,流向边部水口的通道太窄,结合空包的水模型试验结果,说明该中间包的设计存在一定的问题。

### 3.2 挡坝高度整体改变的试验结果分析

通过比较1~4号挡坝各5个高度,共20组的试验结果可以发现,无论改变挡坝和中间包后壁围成的注流区面积的大小,还是整体改变挡坝的高度,各项的指标都没有明显的改善;边部5号水口的滞止时间均在100 s以上;两水口滞止时间的差值介于59 s和112 s之间;3号水口计算出的死区比例最小的也有35.29%,平均死区比例均在20%以上。说明高度均匀的常规挡坝对于改善此5流T型中间包流场没有很大的作用。

### 3.3 死区比例影响因素

由上述分析可以知道,要减小各个水口计算出的死区比例,采用高度均匀的挡坝不能达到预期的目的。因此,考虑采用中间和两边高度不相同的挡坝。

从不变挡坝的位置,只增加中间挡坝的高度(见5号、6号挡坝)的试验来看,当中间挡坝未高出钢液面时,3号水口计算出的死区比例仍很大,为46.19%;而当中间挡坝高出钢液面后,3号水口计算出的死区比例立刻减小到了30.57%,4号、5号水口计算出的死区比例也有所降低,平均的死区比例也由5号挡坝时的27.93%降到了20.69%。

当中间挡坝高出液面时,新注入的钢液不能直接翻过挡坝到达3号水口,只能绕过该挡坝,流到水口处,从而延长了流动距离,使中间包内更多的体积得到了利用,因此缩小了死区的比例。所以,影响死区比例大小的主要因素是中间的挡坝是否高出液面。

### 3.4 滞止时间影响因素

此5流中间包注流槽较大,流向边部水口的通道

太窄,初步判断是导致中部、边部水口滞止时间相差较大的主要原因。因此,要缩短两者的差值,必须将挡坝的位置确定在注流槽前,并且要有意识地将新注入的钢液引导至边部水口。根据3.3的分析,中间挡坝必须高出液面,那么只要不增加两边挡坝的高度,即可形成2个对称的窄通道,引导钢液以较快的速度流向边部水口,达到预期的目的。

从试验结果中也可以看到,两水口滞止时间相差较小的几组试验,7号、8号、9号、12号和13号挡坝,它们共同的特点就是挡坝较长,中间挡坝高于钢液面,两边留有豁口。试验结果印证了此前的分析。

因此,要缩短该中间包中部和边部水口滞止时间的差值,必须采用中间高、两边低,整体较长的异形挡坝。

### 3.5 优化结果

通过比较所有试验的结果,7号为优化后的挡坝。该挡坝可将平均的死区比例控制在9.72%,三个水口计算出的死区比例也只有8.35%、17.51%和3.29%;另外,三个水口的滞止时间也比较平均,分别是61 s、42 s和96 s,效果比较理想。

## 4 结论

(1)原型中间包死区比例大,平均为26.27%;滞止时间不均匀,分别为62 s、56 s、130 s,差值达到了74 s。因此不利于夹杂物的去除;

(2)高度均匀的常规挡坝对于改善此5流倒T型中间包流场没有很大的作用;

(3)影响死区比例大小的主要因素是中间的挡坝是否高出液面;

(4)采用中间高、两边低的异形挡坝,可以有效地缩短该中间包中部和边部水口滞止时间的差值;

(5)7号挡坝可以有效地改善5流倒T型中间包流场,采用该挡坝平均死区比例为9.72%,三个水口的滞止时间分别是61 s、42 s和96 s,优化效果比较理想。

## 参考文献

- 曲英,刘今.冶金反应工程学导论.北京:冶金工业出版社,1988:40~42
- 王建军,包燕平,曲英.中间包冶金学.北京:冶金工业出版社,2001:20~22
- Sahai Y. Fluid dynamics of continuous casting tundish—physical modeling. In: Steelmaking Conference Proceedings, 1986: 677~687
- Knoepke J, Mastervich J. Water modeling Inland Steel's No. 3 combination caster tundish. In: Steelmaking Conference Proceedings, 1986: 777~788
- Chiang L K. Water modeling of IPSCO's slab caster tundish. In: Steelmaking Conference Proceedings, 1992: 437~450

# 福建三钢方坯连铸中间包结构优化的研究

黄俊杰 李京社

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘要:**以相似定律为理论基础,建立了连铸中间包物理模型,对三钢方坯连铸6流中间包的结构进行了物理模拟。研究的结果表明,原结构的中间包在钢水流动上存在问题。采用优化后的中间包,可以使中间包的流体流动特性得到改善。

**关键词:**方坯 连铸 中间包

## Research on the Optimized Structure of Billet Casting Tundish in Fujian Sanming Steelmaking Plant

Huang Junjie Li Jingshe

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Based on the similarity principle, the physical model of cast tundish is set up for modeling tundish in Fujian Sanming Steelmaking Plant. The results indicate that there are some problems about the liquid steel flowing in the original tundish. The liquid steel flowing can be improved by the optimized tundish.

**Keywords:** billet cast tundish

### 1 引言

中间包是连铸中的一个重要设备,是位于钢包和结晶器之间的一个过渡容器。它具有减小钢水静压力、稳流、分流和连浇的基本作用,还具有一定的精炼功能。目前,在中间包中应用最为普遍的是防止钢水二次氧化和吸气,防止中间包钢水液面的卷渣和促进钢水中的夹杂物上浮分离,由此形成了在中间包中应用各种控流装置的技术。

本研究针对三钢6机6流方坯中间包进行结构优化模拟实验研究,找出了适合于这个中间包的最佳湍流控制器、最佳的挡墙结构和最优的中间包结构。

### 2 方坯连铸中间包物理模型建立

在建立中间包冷态模拟试验中,主要考虑几何相似和动力相似。物理模型的建立,必须保证模型与原型的几何相似,本试验取相似比1:2.5。

中间包的钢液流动属于湍流流动。有研究表明,在湍流流动条件下,不论中间包的几何形状和尺寸大小,流动过程的雷诺数 $Re_t$ 是非常相近的。在此基础上,要保持在湍流流动范围的原型中间包的流动与模型中间包的流动相似,只需保证原型中间包和模型的 $Fr$ 相等,即:

$$F_m = F_p$$

或

$$\frac{g L_p}{u_m^2} = \frac{g L_p}{u_p^2}$$

式中,下标 $m$ 代表模型;下标 $p$ 代表原型。

选取原型铸坯断面为 $150\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ (现场提供经常浇铸铸坯断面),拉速为 $2.4\text{ m/min}$ (常用铸坯拉速)。那么原型钢包通过长水口流入中间包的流量为:

$$Q_p = 0.15 \times 0.15 \times 2.4 \times 6 = 0.324\text{ m}^3/\text{min}$$

模型钢包通过长水口流入模型中间包的流量为:

$$Q_m = \lambda^{2.5} \times Q_p = \left(\frac{1}{2.5}\right)^{2.5} \times 0.324 = 0.0327\text{ m}^3/\text{min}$$

### 3 模拟实验方法

水模实验时,在加入示踪剂测定之前,让模拟钢水的介质——水流入模型的钢包和中间包内的模拟高度。然后打开钢包长水口和中间包水口,在保持钢包和中间包液面深度稳定的情况下流动5 min,从长水口注流加入示踪剂测定停留时间分布曲线,示踪剂采用饱和NaCl溶液,每次实验加入200 mL。示踪剂随长水口注流流入中间包内,并随其流动从中间包水口流出,接触电极,便测出示踪剂从钢包长水口注流流入中间包,又从中间包水口流出全过程中流体电导率随时变化的分布曲线。利用加入高锰酸钾示踪剂方法,

观察实验现象并对整个过程录像。

## 4 实验结果分析讨论

### 4.1 原结构中间包

原中间包的停留时间分布曲线如图1所示,由此计算出原中间包结构的流体流动特性参数列于表1中。

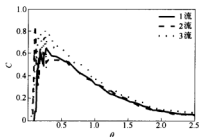


图1 原中间包结构流体流动停留时间分布曲线

表1 原中间包结构的流体流动特性参数

水口	最小停留时间 $t_{\min}/s$	峰值时间 $t_{\max}/s$	平均停留时间 $t_m/s$	活塞流体积分数 $V_{pf}/\%$	死区体积分数 $V_d/\%$	混合流体积分数 $V_m/\%$
1流	35	85	343	15.51	23.79	60.71
2流	24	44	345	8.73	25.37	65.91
3流	16	84	326	12.93	28.05	59.02

由图1和表1可知,原中间包结构下,从1流、2流和3流的中间包水口流出的示踪剂浓度随时间的变化曲线很不一致,表明中间包在这三个水口之间的流体流动特性存在着较大的差别。从表1可以看出,原结构的中间包三个水口的最小停留时间很短,这是由于原方案没有使用湍流控制器,钢包注流直接冲击底板后向四周快速散开,然后直接从导流孔流出,流经路线短,钢水中的夹杂物没有充足的时间上浮,使得夹杂物去除困难,不利于铸坯质量的提高。

### 4.2 中间包结构优化

#### 4.2.1 湍流控制器与不同的导流孔的试验

采用湍流控制器,将原导流隔墙改为分离的两块导流隔墙,作为中间包的控流装置(见图2),进行中间包结构优化。首先采用湍流控制器F和改变导流隔墙的导流孔尺寸进行实验。

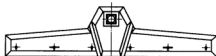


图2 新中间包结构

通过分别测定湍流控制器F与原结构中间包的导流隔墙以及新导流隔墙不同的导流孔的中间包水口流出液体的电导率随时间变化曲线,并利用数据处理程序计算出中间包内流体流动特性参数,结果列于表2中。

由表2可知,用同样的湍流控制器F,新的导流隔墙比原来的导流隔墙对中间包流体流动特性有明显的改善效果。采用新的导流隔墙很明显的提高了最小停留时间和峰值时间,从而使中间包的活塞流体积分数有明显的增加,死区体积分数减少。其中导流孔F和I的最小停留时间较大并且三个流之间相接近,同时峰值也都达到了比较理想的值,活塞流体积分数在25%左右,比原方案有大幅度的提高,并且死区的体积较小。

表2 湍流控制器F与不同导流隔墙组合的中间包内流体流动特性

导流孔编号及水口		最小停留时间 $t_{\min}/s$	峰值时间 $t_{\max}/s$	平均停留时间 $t_m/s$	活塞流体积分数 $V_{pf}/\%$	死区体积分数 $V_d/\%$	全混流体积分数 $V_m/\%$
原导流隔墙	1流	40	71	382	14.35	24.07	61.58
	2流	34	48	365	10.60	23.77	65.63
	3流	24	49	296	9.44	36.32	54.24
新导流隔墙F	1流	61	123	390	23.85	12.18	63.97
	2流	46	180	357	17.52	18.00	64.48
	3流	53	165	364	28.12	18.13	53.75

#### 4.2.2 湍流控制器内部加底的试验

为湍流控制器底部设计了圆锥底的结构,计算出中间包内流体流动特性参数,如表3所示。

由表3可知,在湍流控制器内部加波浪底、圆锥底对改善中间包内流体流动特性参数起到一定的作用。与无圆锥底的条件相比,湍流控制器N底部加圆锥底,最小停留时间略有提高,浓度峰值时间差别不大,2流的死区体积分数变化不大,但1流和2流的死区体积有了较大的降低。故而采用N湍流控制器底部加圆锥底组合导流孔I的导流隔墙,作为三钢方坯连铸中间包的最佳控流装置。

表3 湍流控制器内部加底的中间包流体流动特性参数

湍流控制器编号	导流孔编号及水口	最小停留时间 $t_{\min}/s$	峰值时间 $t_{\max}/s$	平均停留时间 $t_m/s$	活塞流体积分数 $V_{pf}/\%$	死区体积分数 $V_d/\%$	混合流体积分数 $V_m/\%$
加圆锥底	1流	56	197	421	32.70	14.94	52.36
	2流	40	176	414	27.92	20.41	51.66
	3流	58	224	404	36.45	12.90	50.65

### 4.3 最佳结构中间包流体流动状态

试验测定的优化中间包结构的中间包1流、2流和3流的停留时间分布曲线如图3所示。中间包结构

优化后,这三个水口的停留时间分布曲线更趋于一致,表明三个水口的流体流动特性相一致。

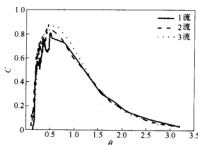


图3 方坯连铸中间包结构优化后  
流体流动停留时间分布曲线

中间包结构优化后,当注流从钢包长水口流出后没有像原结构中间包那样直接冲击底部,而是注入湍流控制器,受到湍流控制器的限制,流体反向流出,从而产生了一个向上的流动。在这个过程中,由于湍流控制器的约束作用,不仅大大降低了湍动能,而且夹杂物在湍流控制器内剧烈碰撞,有利于大颗粒夹杂物互相碰撞聚合长大,有利于夹杂物上浮。

## 5 结论

通过对福建三明钢厂6流的方坯连铸中间包结构优化进行冷态模拟实验研究,可以得出如下结论:

(1) 原结构的中间包的流动特性不理想,中间包同一侧的三个水口的最小停留时间、浓度峰值时间和活塞体积率小,死区体积大,内侧水口产生了短路流。

(2) 采用优化后的湍流控制器及新的导流隔墙组合的中间包控流装置,可以使中间包的流体流动特性得到改善,避免了内侧水口短路流的产生。

(3) 在浇铸过程中,原结构的中间包钢包注流冲击区液面易产生大的旋涡,造成液面卷渣现象,使钢液产生外来夹杂。中间包采用湍流控制器和新设计的导流隔墙后,冲击区的液面流动平稳,无旋涡产生,避免了液面卷渣现象,可提高钢液的洁净度。

## 参考文献

- 1 王建军,包燕平,曲英.中间包冶金学.北京:冶金工业出版社,2001
- 2 张立峰,蔡开科.中间包冶金技术的发展.炼钢,1997,(8):41~45
- 3 高运明,倪红卫.改善钢水洁净度的中间包新技术.炼钢,2000,16(4):55~57

# 杭钢中间包水口堵塞原因分析

郑卫民<sup>1</sup> 张克强<sup>2</sup> 金进文<sup>1</sup> 叶俊辉<sup>1</sup>

(1 杭州钢铁股份责任公司转炉厂 2 北京科技大学)

**摘要:** 通过化学分析数据、水口堵塞样的观察、扫描电镜分析,找到了 43-263 炉中间包水口堵塞的原因,并指出即使钢水中钙铝比很高( $>0.14$ ),如果钢水发生二次氧化,仍有可能致使中间包水口堵塞。

**关键词:** 夹杂物 水口堵塞 炼钢

## Research on the Nozzle Clogging of Tundish in Hangzhou Steel Works

Zheng Weimin<sup>1</sup> Zhang Keqiang<sup>2</sup> Jin Jinwen<sup>1</sup> Ye Junhui<sup>1</sup>

(1 Hangzhou Iron and Steel Co., Ltd. 2 University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Based on the chemical analyzing data, the observing and the EMS examining of the clogging nozzle sample, the reason for the nozzle clogging of tundish in 43-263 heat was found, and also giving out that even though the ratio of  $\Sigma$ calcium to total aluminum is high, more than 0.14 for instance, nozzle clogging of tundish will be occurred if the re-oxidation of hot liquid steel is happened.

**Keywords:** inclusion nozzle clog steelmaking

### 1 引言

当钢水中夹杂物的熔点很高或接近钢水的温度时,夹杂物在钢水中以固态或稠糊状态存在,使钢水的流动性降低。这些夹杂物流过中间包水口时,很容易黏附于水口的内壁上,并结瘤、扩展,使水口的流通面积减少,大大影响钢水的浇铸性能,严重时使水口完全堵塞、钢水回炉,中断炼钢厂正常的生产秩序,造成一定的经济损失。

多年来对中间包水口堵塞做了大量的研究工作<sup>[1~4]</sup>,认为水口堵塞主要由于钢水中高熔点的  $Al_2O_3$  夹杂在结晶器水口内壁的黏附、结瘤、扩展所引起,这种黏附、结瘤、扩展一般有如下四种形式<sup>[5]</sup>。

(1) 钢水中的  $Al_2O_3$  夹杂在水口内壁黏附、沉积,形成结瘤。

(2) 钢水流经水口时靠近水口内壁的钢水温度下降,氧在钢水中的溶解度降低,与钢水中铝产生化学反应,形成新的  $Al_2O_3$  夹杂并黏附、沉积,形成结瘤。

(3) 钢水中的铝和水口耐火材料的氧化物反应,形成新的  $Al_2O_3$  夹杂并黏附、沉积,形成结瘤。

(4) 水口卷入空气,空气中的氧与钢水中的铝反应,形成新的  $Al_2O_3$  夹杂并黏附、沉积,形成结瘤。

在浇铸过程中,可能存在以上一种或几种形式产

生  $Al_2O_3$  结瘤,使水口堵塞,只是各种形式的影响程度不同而已。

### 2 杭钢转炉厂生产设备及工艺流程

钢水冶炼在 40 t 转炉上进行,根据所炼钢种成分进行配碳、脱氧、合金化等操作,并根据需要对钢水进行喂线和吹氩处理;铸坯质量要求低的钢种,钢水直接送吹氩站进行吹氩处理后送连铸平台进行浇铸生产;铸坯质量要求高的钢种,钢水经 LF 精炼后送连铸平台进行浇铸生产;连铸机弧形半径为 9 m,铸坯断面为 150 mm $\times$ 150 mm、200 mm $\times$ 200 mm 两种,5 机 5 流浇铸。

### 3 水口堵塞

43-263 炉钢水为低碳钢,钢水经过脱氧合金化、喂 Ca-Si 线、吹氩等操作,送到连铸平台进行连铸操作。在连铸操作过程中中间包第五流水口出现水口堵塞现象,致使连铸操作中断,钢包内剩余钢水作回炉处理。

### 4 堵塞机理分析

用钙对钢水进行处理,可使钢水中高熔点、网状结构的  $Al_2O_3$  变为低熔点、球形的钙铝酸盐,并上浮到顶渣,如  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 。曲英<sup>[6]</sup>给出了形成  $12CaO \cdot$

$7\text{Al}_2\text{O}_3$  的化学组成为:  $\text{CaO}$  48%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  52%。 $\text{Faulring}^{[7]}$ 研究钢水中钙铝比与钢水的流动性时发现,  $\% \Sigma \text{Ca} / \% \Sigma \text{Al} < 0.07$  时, 钢水的流动性较差;  $\% \Sigma \text{Ca} / \% \Sigma \text{Al} = 0.07 \sim 0.085$  时, 钢水的流动性突然变得更差;  $\% \Sigma \text{Ca} / \% \Sigma \text{Al} = 0.085 \sim 0.1$  时, 流动性保持最差状态;  $\% \Sigma \text{Ca} / \% \Sigma \text{Al}$  从 0.1 增加到 0.14 时, 钢水的流动性能迅速改善,  $\% \Sigma \text{Ca} / \% \Sigma \text{Al} > 0.14$  时, 钢水流动水口时很顺畅。

钢水中钙主要以氧化物、硫化物形式存在, 铝主要以单质铝、氧化物、氮化物形式存在。如果假设: (1) 钢水中  $\Sigma \text{Ca}$  的氧化物钙占 85%, 硫化物钙占 15%,  $\Sigma \text{Al}$  的单质铝占 84%, 氧化物铝占 14%, 氮化物铝占 2% (不同钢种、不同冶炼工艺, 数据会有较大差别); (2) 如果钢水中的氧化物铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 全部转化为低熔点的  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , 用下式可计算出钢水中转化所需的  $\% \Sigma \text{Ca} / \% \Sigma \text{Al}$ :

$$\begin{aligned} & \frac{\text{铝酸钙中 CaO 含量/钢水中 } \Sigma \text{Ca 的 CaO 含量}}{\text{铝酸钙中 } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 含量/钢水中 } \Sigma \text{Al 的 } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 含量}} \\ &= \frac{0.48\% / 0.85\%}{0.52\% / 0.14\%} = 0.15 \quad (1) \end{aligned}$$

通过计算可以表明, 基于上述的假设, 当钢水中的  $\% \Sigma \text{Ca} / \% \Sigma \text{Al}$  达到 0.15 时, 可使钢水中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  全部转化为铝酸钙, 理论计算结果与  $\text{Faulring}$  的试验结果非常接近。

为了分析 43-263 炉中间包水口堵塞原因, 共取 43-263 炉 4 个钢样, 分别为: 喂线前钢包样、喂线后钢包样、中间包第 5 流水口样(堵塞)、中间包第 4 流水口样(没有堵塞), 化学分析结果如表 1 所示, 并对两个水口样做观察, 如图 1(第 5 流水口样)、图 2(第 4 流水口样)所示。

表 1 43-263 炉钢样化学分析数据(%) (ppm)

分析元素	喂线前样	喂线后样	中间包第 4 流水口样	中间包第 5 流水口样 (钢水流动层)	中间包第 5 流水口样 (钢水滞流层)
$\Sigma \text{Ca}$	0.0012(12)	0.0018(18)			
$\Sigma \text{Al}$	0.0034(34)	0.0038(38)			
N	0.0023(23)	0.0045(45)	0.0009(9)	0.0048(48)	0.0094(94)



图 1 中间包第 5 流水口样(堵塞)

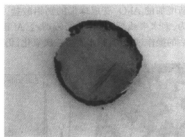
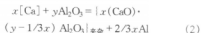


图 2 中间包第 4 流水口样(没堵塞)

从表 1 中数据可以看出, 喂  $\text{Ca-Si}$  线后钢水中的  $\% \Sigma \text{Ca} / \% \Sigma \text{Al}$  为 0.47, 可以认为中间包水口堵塞不是由于钢水中  $\% \Sigma \text{Ca}$  含量过少所致。从图 1 可以看出, 样品从表面到中心可观察到三个不同的区域: 第一区域为钢水与水口耐火材料的渗透区, 此区域能观察到金属与耐火材料互相交融、渗透; 第二区域为钢水滞流区, 此区域可观察到大量网状分布的物质, 钢水在网状组织的阻挡下, 流动已经停止; 第三区域为钢水流动区, 此区域没有网状分布的物质, 但由于有钢水滞流区的黏滞作用, 钢水的流动很慢或基本停止。从图 2 可以看出, 样品从表面到中心只能观察到两个不同的区域: 第一区域为钢水与水口耐火材料的渗透区, 此区域可观察到金属与耐火材料互相交融、渗透; 第二区域为钢水流动区, 此区域没有网状分布的物质, 不存在钢水滞流区的黏滞作用, 钢水在此区域流动基本正常。因此经过对比可以认为: 由于钢流中存在着滞流区, 导致了中间包第 5 流水口堵塞。分析钢水滞流区产生的原因, 是判断水口堵塞的关键。从表 1 氮含量的数据可以看出, 第 5 流水口样的钢水滞流区氮含量明显大于钢水流动区氮含量, 说明由于第五流水口与中间包的密封不严, 在浇铸过程中在水口内壁吸入了大量的空气, 空气中的氧与钢水中的铝反应形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  并黏附于水口内壁上, 空气中的氧向钢水流中心扩散, 并且不断与  $[\text{Al}]$  反应形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 使富集的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层不断加厚, 最终导致钢水滞流区的产生。对钢水滞流区物质做扫描电镜分析(见图 3b-e), 确定钢水滞流区的网状组织以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂为主(图 3b、c), 在网状组织外是以  $\text{Fe}$  元素为主的钢水(图 3d), 在网状组织内部可能还存有其他的夹杂(图 3e)。

虽然喂线后钢水中的  $\% \Sigma \text{Ca} / \% \Sigma \text{Al}$  很高, 但钢水到达中间包后, 钢水内的钙已经耗尽, 成为钙的氧化物和钙的硫化物。如果钢水再被氧化, 虽然钢水中  $\Sigma \text{Ca}$  没有减少, 但没有多余的  $[\text{Ca}]$  与新增加的  $[\text{O}]$  反应, 使钢水中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增加, 也没有多余的  $[\text{Ca}]$  发生如式(2)的反应:



使新增加的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变成球形的钙铝酸盐。因此, 可以认为, 钢水喂线后, 尽管  $\% \text{Ca}/\% \text{Al}$  很高, 但在喂线后的操作过程中, 钢水发生二次氧化, 仍有可能

会产生中间包水口堵塞; 并且钢水在经过各种操作过程中, 二次氧化次数越多, 二次氧化发生越迟, 中间包水口越容易发生堵塞。

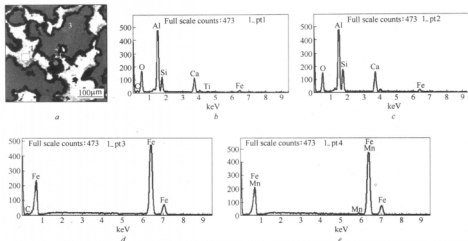


图3 中间包第5流水口钢水滞流区(网状组织)电子扫描点位置及各点元素扫描峰值

a—电子扫描点位置; b—第一点各元素扫描峰值; c—第二点各元素扫描峰值;

d—第三点各元素扫描峰值; e—第四点各元素扫描峰值

## 5 结论

在浇铸过程中, 由于 43-263 炉第 5 流水口与中间包之间有缝隙, 导致大量空气卷入, 空气中的氧与钢水中的铝反应, 产生  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 此时钢水中的  $[\text{Ca}]$  已经耗尽, 无法对新增加的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行变性处理;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在水口内壁黏附、沉积, 形成网状组织并阻止了钢水的流动, 致使中间包水口产生堵塞。

尽管钢水中的  $\% \text{Ca}/\% \text{Al}$  很高, 但喂  $\text{Ca-Si}$  后, 如果钢水再发生二次氧化, 中间包水口仍有可能堵塞。

## 参考文献

- 1 藤梅, 等. 钢包喂丝——提高钢质量的重要途径. 钢铁研究学报, 1994, 6(2), 20~26
- 2 彭平, 等. 300 吨钢包水口堵塞分析. 钢铁, 1990, 25(11), 15~18
- 3 刘学华, 等. 小方坯连铸低碳低硅铝镇静钢可浇性. 北京科技大学学报, 2005, 27(4): 431~435
- 4 张秉英, 等. 钢包喂线法的工业试验. 钢铁, 1991, 26(3): 27~32
- 5 张建. 天津钢管公司钢包喂丝及相关工艺的研究. [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1996
- 6 曲英. 炼钢学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1994
- 7 Faulring G M, et al. Steel flow through nozzle, influence of calcium. Continuous Casting, 1983, (1): 57~66



# 矩形坯连铸凝固过程的传热数学模型

郝赳赳 张炯明

张玮 王坤

(北京科技大学)

(首钢技术研究院)

**摘要:** 结合首钢三炼钢厂连铸机实际生产情况,建立了弹簧钢矩形坯结晶器内钢水凝固传热数学模型,分析了拉速和过热度对铸坯凝固过程中温度场及凝固坯壳厚度的影响,为进一步优化工艺参数提供了理论依据。研究表明,拉速对温度场影响较大,进而很大程度上影响了坯壳厚度分布;过热度对温度场的影响不是很明显,当过热度由 20℃ 提高到 50℃ 时,坯壳的厚度减少量约为 1 mm 左右。

**关键词:** 矩形坯连铸 弹簧钢 传热模型

## Research of Heat Transfer Mathematical Model in Continuous Casting Bloom

Hao Jiujie Zhang Jiongming

Zhang Wei Wang Kun

(University of Science and Technology Beijing)

(Shougang Research Institute of Technology)

**Abstract:** A mathematical model about heat transfer was established, according to the concrete condition of spring steel continuous casting of Shougang, in order to research the solidification of mould. The effects of superheat and casting speed upon the temperature field and solidification process were analyzed, and theory basis for the optimization was provided. It is included that: casting speed impacts the temperature field heavily, so the solidification thickness was greatly effected too; the temperature field is not obviously effected by superheat, the thickness decreased less than 1mm, when superheat is increased from 20℃ to 50℃.

**Keywords:** continuous casting bloom spring steel heat transfer mathematical model

### 1 引言

连铸是一个连续凝固的过程,钢水经结晶器、二冷区和空冷区后形成凝固的铸坯。结晶器的传热是连铸坯冷却凝固过程中最重要的环节。它直接影响到铸坯的表面质量和铸机生产率。结晶器的传热应保证在规定的拉速下,使铸坯出结晶器时,形成具有足够厚度和生长均匀的坯壳。考虑到经济上的因素,用大量的试验来研究工艺参数与对结晶器内凝固传热的影响较为困难,而基于凝固数学模型的数值模拟方法是解决这一难题行之有效的办法<sup>[1]</sup>。本文通过建立铸坯传热数学模型,对弹簧钢连铸凝固过程进行了解析。

### 2 凝固传热模型的建立

#### 2.1 模型假设

连铸坯的凝固过程是通过冷却结晶器和二次喷淋冷却把钢液热量带走,使之转变为固体的过程。为了

利用数模研究这一过程,并考虑到铸坯冷却的对称性,在建立数学模型时,根据连铸工艺特点,做了如下假设<sup>[2]</sup>:

- (1) 结晶器拉坯方向导热热量很小,大约占总热量的 3%~6%,铸坯沿浇注方向的传热可以忽略,主要考虑水平方向导热;
- (2) 拉速恒定时,传热条件不随拉速变化;
- (3) 计算开始时,假设整个计算区域具有相等的初始温度,且为浇注温度;
- (4) 由于液相穴中钢液对流运动,液相穴的导热系数大于固相区的导热系数,且随温度变化;
- (5) 凝固过程中,用比热容法处理凝固潜热;
- (6) 钢的物性参数仅与温度有关,与空间位置无关。

#### 2.2 控制方程与边界条件

模型的控制方程为<sup>[3]</sup>:

$$\rho_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial y} \right) + q_v \quad (1)$$

式中  $T$ ——铸坯表面温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$c_p$ ——钢的热容,  $\text{J}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ ;

$\kappa$ ——钢的导热系数,  $\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ ;

$q_v$ ——钢的凝固潜热,  $\text{J}/\text{kg}$ 。

边界条件如下:

$$\text{在铸坯表面上: } t \geq 0, -\kappa \frac{\partial T}{\partial n} = q \quad (2)$$

$$\text{在对称轴上: } t \geq 0, -\kappa \frac{\partial T}{\partial n} = 0 \quad (3)$$

式中  $q$ ——热流量,  $\text{kW}/\text{m}^2$ 。

## 2.3 热物性参数

### 2.3.1 凝固潜热的处理

采用等效比热容的方法处理凝固潜热,即:

$$c_{\text{eff}} = c + \frac{L_f}{T_L - T_S} \quad (4)$$

式中  $c$ ——比热容,  $\text{J}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ ;

$L_f$ ——凝固潜热, 值为  $260 \text{ J}/\text{kg}$ ;

$T_L, T_S$ ——分别为液相线和固相线温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

本计算中, 钢种为弹簧钢, 其固相线温度为  $1344^{\circ}\text{C}$ , 液相线温度为  $1446^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.3.2 导热系数

导热系数与钢种及温度相关, 但对于液相区, 考虑对流运动的影响, 采用综合导热系数的方法考虑对流传热的作用, 即:

$$\kappa = 18.4 + 9.6 \times 10^{-3} T \quad (5)$$

$$K_{\text{eff}} = m\kappa \quad (6)$$

式中  $\kappa$ ——导热系数,  $\text{J}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C})$ ;

$m$ ——导热修正系数<sup>[3]</sup>, 液态钢水取 8, 固液两相区中取 5。

### 2.3.3 密度

液态和固态钢的密度  $\rho_l, \rho_s$  为常数, 且两相区密度  $\rho_b = (\rho_l + \rho_s)/2$ , 本计算中采用如下密度:

固相:  $\rho_s = 7.60 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$

液相:  $\rho_l = 7.20 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$

两相区:  $\rho_b = 7.40 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$

根据如上假设和连铸过程的特点, 取铸坯 1/4 截面, 并对铸坯角部进行圆角化(半径为 5 mm)建立铸坯凝固的二维非稳态传热数学模型, 即运动坐标系下的二维切片法。切片在弯月面产生, 以拉速向下移动, 依次经过结晶器、二冷区和空冷区。铸坯横断面方向网格和边界条件如图 1 所示。

图 1 中  $q$  为瞬时热流密度<sup>[4]</sup>, 单位为  $\text{kcal}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ <sup>①</sup>, 大小用下式确定:

$$q = 640 - 52.76\sqrt{t} \quad (7)$$

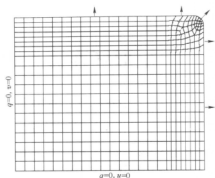


图 1 网格划分及边界条件

## 3 计算结果与分析

### 3.1 铸机参数

首钢生产  $160 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$  的连铸机型为弧形, 连续矫直,  $R10.28 \text{ m}$ , 四流的连铸机。连铸机的其他参数如表 1 所示。

表 1 连铸机参数

冷却区段	结晶器冷却		二次冷却			
	结晶器长有效高度	二冷一区	二冷二区	二冷三区	二冷四区	
长度/mm	1000	800	292	2295	2669	5029
冷却方式	水冷		全水冷			
冷却水量	150 $\text{m}^3/\text{h}$		0.63 $\text{L}/\text{kg}$			

### 3.2 拉速对坯壳厚度的影响

按此计算, 得到过热度为  $20^{\circ}\text{C}$  下, 拉速分别为  $1.4 \text{ m}/\text{min}$ 、 $1.7 \text{ m}/\text{min}$  和  $1.9 \text{ m}/\text{min}$  时出结晶器铸坯温度分布分别如图 2~图 4 所示。

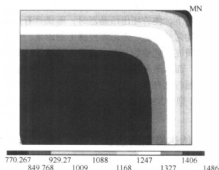
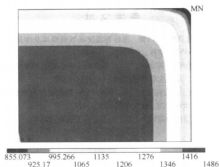
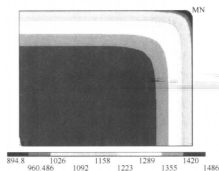


图 2 结晶器出口处温度分布( $v=1.4 \text{ m}/\text{min}$ )

①  $1 \text{ cal} = 4.182 \text{ J}$ 。

图3 结晶器出口处温度分布( $v=1.7$  m/min)图4 结晶器出口处温度分布( $v=1.9$  m/min)

从上述图中可以看出,过热度为 $20^{\circ}\text{C}$ 时,拉速由 $1.4$  m/min变化到 $1.7$  m/min、 $1.9$  m/min时,铸坯中心表面结晶器出口处温度由 $929^{\circ}\text{C}$ 上升到 $1063^{\circ}\text{C}$ 、 $1094^{\circ}\text{C}$ ,角部温度也由 $770^{\circ}\text{C}$ 上升到 $852^{\circ}\text{C}$ 、 $894^{\circ}\text{C}$ 。相应的坯壳厚度变化如图5所示,可以看出拉速增加时,相应的坯壳厚度由 $16.4$  mm变为 $14.37$  mm和 $13.20$  mm。

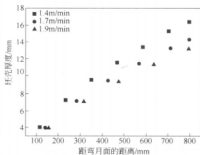
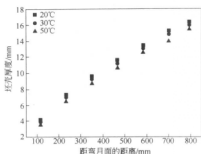
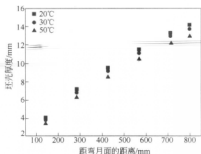
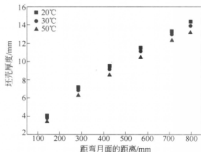


图5 不同拉速下坯壳厚度

### 3.3 过热度对坯壳厚度的影响

分别研究过热度为 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $30^{\circ}\text{C}$ 和 $50^{\circ}\text{C}$ 下的坯壳厚度,影响效果如图6~图8所示。

图6 不同过热度下的坯壳厚度( $v=1.4$  m/min)图7 不同过热度下的坯壳厚度( $v=1.7$  m/min)图8 不同过热度下的坯壳厚度( $v=1.9$  m/min)

由上述图可以看出,过热度对坯壳厚度的影响不是特别明显, $1.4$  m/min拉速下,过热度由 $20^{\circ}\text{C}$ 升到 $50^{\circ}\text{C}$ 时,坯壳厚度由 $16.4$  mm变为 $15.34$  mm,减少量为 $1$  mm左右。

## 4 结论

(1) 利用 ANSYS 数值模拟结晶器内凝固传热过程,结合现有工艺进行研究,模拟结果表明了目前的过

热度和拉速属于比较合理的范围,不宜做大幅度调整。

(2) 拉速对温度场影响较大,进而很大程度上影响了坯壳厚度分布,过热度为  $20^{\circ}\text{C}$  时,拉速由  $1.4\text{ m/min}$  变化到  $1.7\text{ m/min}$ 、 $1.9\text{ m/min}$  时,相应的坯壳厚度由  $16.4\text{ mm}$  变为  $14.37\text{ mm}$  和  $13.20\text{ mm}$ 。

(3) 过热度对温度场的影响不是很明显,当过热多由  $20^{\circ}\text{C}$  提高到  $50^{\circ}\text{C}$  时,坯壳的厚度减少量约为  $1\text{ mm}$  左右。

(4) 利用模拟结果指导现场生产,当钢液温度过高时( $>50^{\circ}\text{C}$ ),拉速不宜高于  $1.7\text{ m/min}$ ,否则容易发

生漏钢事故。

### 参考文献

- 1 陈志凌,赵景环,张国贤. 连铸坯温度场数值模拟及冷却水参数优化. 钢铁研究学报, 2006, (2): 11~14
- 2 王恩刚, 杨泽宽, 陈海秋, 等. 结晶器内连铸坯凝固过程的有限元数值模拟. 东北大学学报, 1996, (4): 384~387
- 3 娄娟娟, 包燕平, 刘建华, 等. 连铸异形坯凝固过程的数值模拟. 北京科技大学学报, 2005, 27(2): 173~177
- 4 蔡开科. 浇注与凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1987

# 包钢5号大方坯连铸机结晶器正弦振动研究

钱宏智 张家泉

兰岳光 庞智杰 麻晓光 王玉昌 赵殿清

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

(包头钢铁(集团)有限责任公司第一炼钢厂)

**摘要:** 结晶器振动技术是现代连铸生产中预防粘结的重要技术之一,结晶器的往复振动不可避免地在铸坯表面形成振痕,影响铸坯的表面质量。针对包钢5号大方坯连铸机振动机构的特性,研究了正弦振动的特点,并依据这些特点确定了该铸机正弦振动的同步控制模型。根据振动的同步控制模型,分析了不同拉速下结晶器振动的重要工艺参数。依据振动设备的特性和同步控制模型确定的小振幅、高频率的连铸结晶器振动技术在生产中取得了良好的效果。

**关键词:** 大方坯 正弦振动 同步控制模型 表面质量

## Study of the Mold Sinusoidal Oscillation for Baotou Steel No. 5 Bloom Casting Machine

Qian Hongzhi Zhang Jiaquan

(University of Science and Technology Beijing)

Lan Yueguang Pang Zhijie Ma Xiaoguang Wang Yuchang Zhao Dianqing

(Baotou Iron and Steel(Group) Co., Ltd.)

**Abstract:** The mold oscillation technique is one of the important techniques to prevent stick for modern steel continuous casting. Oscillation marks are formed during the mold reciprocating oscillation, which will have a negative effect on the strand surface quality. Based on the oscillation mechanism of Baotou Steel No.5 bloom casting machine, the characteristic of sinusoidal oscillation has been studied, and the synchronization control model has been presented. Accordingly, the reasonable oscillation parameters for different casting speeds are brought out for production application. Under the high frequency oscillation model with small amplitude, the synchronization control model has been applied, which works well for quality production.

**Keywords:** bloom casting sinusoidal oscillation synchronization control model surface quality

## 1 引言

随着结晶器的往复振动,铸坯表面不可避免的会产生振痕。铸坯表面振痕的产生是结晶器振动与保护渣应用共同作用的结果,是结晶器振动过程中弯月面处受保护渣产生压力冲击所致。它的形状及特征决定于结晶器振动参数及保护渣在弯月面处的行为。振痕形成可由“弯月面部分凝固理论”来解释<sup>[1]</sup>。铸坯连铸过程中,铸坯的振痕都与结晶器的振动参数密切相关,振痕形成机理及实验研究表明<sup>[2-4]</sup>,振痕是在负滑脱期间内产生的,负滑脱时间越长,振痕深度就越大。正弦振动是连铸结晶器常用振动模式之一,如图1所示。结晶器振动正弦速度曲线数学表达式为:

$$v_m = \frac{\pi fh}{1000} \sin\left(\frac{2\pi f}{60} t\right) \quad (1)$$

式中  $v_m$ ——结晶器振动速度, m/min;  
 $h$ ——振动冲程(振幅的两倍), mm;

$f$ ——结晶器振动频率,  $\text{min}^{-1}$ 。

本文将结合包钢新建大方坯铸机实际,计算分析其合理的振动参数,并对其同步控制模型进行优化。

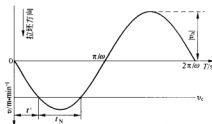


图1 结晶器正弦振动速度曲线

$t'$ ——结晶器从最高位置开始向下运动所经历的时间;  
 $t_N$ ——结晶器向下运动速度大于拉坯速度所持续的时间;  
 $v_c$ ——结晶器振动最大速度, m/min;  
 $v_0$ ——拉坯速度, m/min

## 2 结晶器振动参数研究

### 2.1 5号机振动设备特点

包钢5号R12 m大方坯连铸机是一台国内自主设计并具有动态轻压下功能现代化铸机。铸机结晶器振动方式选择正弦振动。正弦振动发生装置为四偏心机构快速更换台,通过对中台进行对中。振动参数的控制是在冲程恒定,即振幅恒定,根据同步振动模型确定不同拉速下振动频率,确定其他振动参数。振动装置产生振动的最高频率为  $300 \text{ min}^{-1}$ , 振幅可控范围为  $\pm 2.5 \text{ mm}$ 。

### 2.2 正弦振动参数

根据结晶器正弦振动速度曲线可以看出,结晶器振动速度取决于振幅( $h/2$ )和频率( $f$ )。由于振幅和频率是决定结晶器正弦振动形式的运动参数,故称之为正弦振动的基本参数。

当结晶器向下振动速度  $v_m$  大于拉坯速度  $v_c$  时,结晶器里凝固坯壳受到压缩,此种情况称为负滑脱,参见图1。负滑脱参数包括负滑脱率  $NS$  和负滑脱时间  $t_N$ 。负滑脱参数直接关系到铸坯在结晶器内的脱模和铸坯的表面质量,所以负滑脱率  $NS$  和负滑脱时间  $t_N$  被称为工艺参数。

正弦振动负滑脱率用如下公式表示:

$$NS = \frac{v_c - \bar{v}_m}{v_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $NS$ ——负滑脱率, %;

$v_c$ ——拉坯速度,  $\text{m/min}$ ;

$\bar{v}_m$ ——结晶器振动平均速度,  $\text{m/min}$ 。

结晶器振动的平均振动速度可按面积平均法计算,参照图1积分得:

$$\bar{v}_m = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\pi/\omega} v_a \sin(\omega t) dt = \frac{2v_a}{\pi} \quad (3)$$

将式(3)代入到式(2)中,整理得:

$$NS = 1 - \frac{2v_a}{\pi v_c} \quad (4)$$

结晶器从最高位置开始向下振动,经历时间  $t'$  后,结晶器向下运动速度开始大于拉坯速度,这种状态持续时间  $t_N$  称为负滑脱时间。

当  $t = t' = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\omega} - t_N \right)$  时,  $v_m = v_c$ , 根据式(1),可以得到:

$$t_N = \frac{60}{\pi f} \cos^{-1} \left( \frac{1000 v_c}{\pi f h} \right) \quad (5)$$

设  $Z = h/v_c$ , 代入式(5)得:

$$t_N = \frac{60}{\pi f} \cos^{-1} \left( \frac{1000}{\pi f Z} \right) \quad (6)$$

## 3 正弦振动同步控制模型优化

### 3.1 负滑脱时间曲线和负滑脱率等值曲线

对式(6)取不同的  $Z$  值可画出负滑脱时间随振动频率变化的曲线,简称为负滑脱时间曲线。该曲线近似于抛物线。给出一组  $Z$  值可以画出一族负滑脱时间曲线,如图2所示。

$$\begin{aligned} \text{由 } NS = \frac{v_c - \bar{v}_m}{v_c} = 1 - \frac{2f h}{1000 v_c} \text{ 得出:} \\ f = \frac{1000(1 - NS)}{2Z} \end{aligned} \quad (7)$$

将公式(7)代入公式(6)得:

$$t_N = \frac{60}{\pi f} \cos^{-1} \left( \frac{2}{\pi(1 - NS)} \right) \quad (8)$$

由式(8)可以看出,在  $NS$  值给定的情况下负滑脱时间  $t_N$  与频率  $f$  成反比双曲线关系。给定一组  $NS$  值可以画出一族  $t_N - f$  反比双曲线,即负滑脱率等值曲线族,如图2所示。

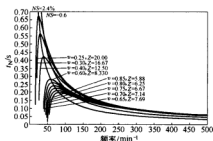


图2 负滑脱时间曲线与负滑脱率等值曲线

根据图2,当  $v_a = v_c$  时结晶器中凝固坯壳处于受拉和受压的临界状态。根据式(4)计算得此时的  $NS = 36.34\%$ 。此数值为负滑脱的极限值,当  $v_a > v_c$  时,  $NS > 36.34\%$ , 结晶器和铸坯不产生负滑脱。因此,结晶器产生负滑脱的临界极限值不超过  $36.34\%$ , 为下一步确定正弦振动同步控制模型确定了理论基础。

根据图2,  $NS = 2.4\%$  等值反比双曲线相交于负滑脱时间曲线的峰值,将负滑脱时间曲线族分成两个区域。当  $NS < 2.4\%$  或  $NS > 55\%$  时,负滑脱时间曲线随频率  $f$  的增加而下降,特别是当  $Z$  值较小时,曲线下降得非常缓慢。

### 3.2 正弦振动同步控制模型优化

在浇铸过程中拉速是随工况的变化而变化的。如果拉速变化了而基本参数仍然保持不变,则必将引起工艺参数的改变,从而对铸坯的脱模和铸坯的表面质量产生影响。为确保工艺参数稳定,必须在拉速改变的同时相应地改变基本参数。拉速同频率、振幅的对

应关系称为同步控制模型。包钢 5 号机同步控制模型理论上采用  $f = av$  形式,当拉速小于某一特定值时,采用恒定振动频率。

从本质上看,拉速—频率同步控制模型的建立是在不同工况下对频率的动态选择。因此,它的建立仍然是以工艺参数  $t_N$ 、 $NS$  为基础的。为了便于建立拉速—频率之间的对应关系,可在拉速  $v_c$  和频率  $f$  直角坐标系中绘出  $t_N$ 、 $NS$  的等值曲线族。

由负滑动时间  $t_N$  及负滑动率  $NS$  计算式经变换分别有以下形式:

$$v_c = \frac{\pi f h}{1000} \cos\left(\frac{\pi t_N}{60}\right) \quad (9)$$

$$v_c = \frac{hf}{500(1-NS)} \quad (10)$$

5 号机  $h = 5 \text{ mm}$  条件下,根据式(9)和式(10)在直角坐标系  $v_c$ — $f$  中画出负滑脱时间等值曲线族,如图 3 所示。

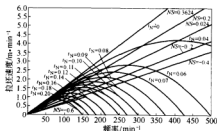


图 3 负滑脱时间等值曲线和负滑脱率等值曲线

首先要根据所浇铸的钢种、断面来选择相应的模型。然后可根据工作拉速、起步拉速及最高拉速,选择合适冲程  $h$  的等负滑脱时间曲线,即选择振幅。并在图 4 中画出 5 号机正弦振动  $f$ — $v_c$  图。

5 号机同步振动模型选用:

$$v_{m,sv} = 2Af = 1600v_c \quad (11)$$

式中  $v_{m,sv}$ ——平均结晶器振动速度,  $\text{m/min}$ ;

$A$ ——冲程,振幅的 2 倍,  $\text{m}$ ;

$f$ ——振动频率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$v_c$ ——拉速,  $\text{m/min}$ 。

5 号机结晶器振动同步控制模型为  $f = av$  和  $f = b$  组成符合控制模型,数学上为分段函数,即:

$$\begin{cases} f = 30; v_c < 0.2 \text{ m/min} \\ f = 160; v_c \geq 0.2 \text{ m/min} \end{cases} \quad (12)$$

做出频率与拉速之间的关系曲线,如图 4 所示。

对式(11)进行变形得:

$$f = \frac{1.6 \times 1000}{2A} \times v_c = \frac{1600}{2 \times 5} \times v_c = 160v_c \quad (13)$$

根据式(7)和式(13),计算出 5 号机正弦振动负滑脱率  $NS = -0.60$ 。

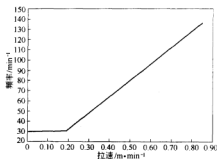


图 4 5 号机同步振动控制模型

#### 4 结晶器正弦振动应用分析

实际生产对连铸坯表面的质量要求越来越高,而振痕对连铸坯的表面质量有较大的影响,因此必须控制好振痕的形态。由初始凝固坯的传热、受力特性可知,钢液过热度、弯月面区域传热强弱及钢液的对流强度、保护渣的物化性能、结晶器的物理性能都对振痕的形态有较大的影响。因此,为控制振痕的形态,必须适宜地降低钢液过热度、改善保护渣的物理性能、改善弯月面的传热条件。近年来国内外冶金学者研究成果表明:减少铸坯表面振痕以及改善表面质量的主要途径是:采用小振幅、高频率振动技术<sup>[5,6]</sup>。

由于振痕是周期性振动产生的,因此振痕间距为拉坯速度与振动频率的比值,而振痕的深度则与振幅和频率比率的平方根成比例关系<sup>[6]</sup>。其他条件一定,增大振动频率、减小振幅可以降低振痕深度、减小振痕间距。可见采用小振幅高频率,能减轻振痕对铸坯表面质量的危害性。同时实验研究发现,应用高频率技术,保护渣轻微减少,高频率对保护渣润滑性能几乎没有影响。

根据前部分分析,包钢 5 号大方坯连铸机采用小振幅、高频率振动技术。该结晶器振动参数如表 1 所示。由于 5 号机正常拉速在  $0.65 \sim 0.80 \text{ m/min}$ 。浇铸低碳钢时,正常拉速为  $0.70 \sim 0.80 \text{ m/min}$ ,负滑脱时间在  $0.26728 \sim 0.23378 \text{ s}$  之间;浇铸高碳钢,如重轨钢时,正常拉速为  $0.65 \sim 0.75 \text{ m/min}$ ,负滑脱时间为  $0.28773 \sim 0.24937 \text{ s}$ ,符合文献[7]所说,浇铸高碳钢时负滑脱时间要控制在  $0.25 \text{ s}$  以上,否则容易漏钢的说法。

热调试生产 20 号钢过程中,由于采用以上模型确定的小振幅、高频率振动技术,铸坯表面趋于平整,凹形振痕平直,振痕浅,振痕间距小,约  $5 \text{ mm}$ ,效果如图 5 所示。

表1 包钢5号机结晶器振动参数表

拉速/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	0.25	0.30	0.40	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85
振幅/mm	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
频率/ $\text{min}^{-1}$	26.5	31.8	42.4	63.6	68.9	74.2	79.5	84.8	90.1
负滑脱时间/s	0.7481	0.62342	0.46756	0.31171	0.28773	0.26728	0.24937	0.23378	0.22003
负滑脱率/%	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60

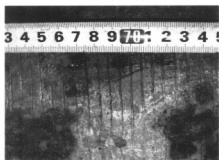


图5 铸坯表面振痕照片

## 5 结论

现代连铸生产对连铸坯表面的质量要求越来越高,而振痕对连铸坯的表面质量有较大的影响。振痕的产生与结晶器振动的负滑脱时间有密切的关系。随着拉速的提高,振动参数的选择要降低负滑脱时间,减少黏结事故的发生。针对包钢5号大方坯连铸机振动机构和正弦振动的要求,确定了该铸机正弦振动的同步控制模型。分析了不同拉速下结晶器振动的重要工

艺参数。确定了小振幅(2.5 mm)高频率振动技术方案,采用 $f=160v_c$ 同步振动控制模型,负滑脱率为常数,NS=-60%,在热试生产中取得了良好的效果。

## 参考文献

1. Ismael G S. 弯月面处浇注条件的改善. 见: 钢铁译文集, 1990, (4): 53
2. Takeuchi E, Brimacombe J K. The formation of oscillation marks in the continuous casting of steel slabs. Metallurgical Transaction B., 1984, 15B(3): 493-509
3. Edward S Szekeres. Overview of mould oscillation in continuous casting. Iron and Steel Engineer, 1996, 7: 29-37
4. Mahapatra R B, Brimacombe J K, Sumarasekera I V. Mold behavior and its influence on quality in the continuous casting of steel slabs: part 2. Metallurgical Transaction B., 1991, 22B(6): 875-888
5. Hiroyuri Yasunaka, Toshiharu Mori, Hitoshi Nakata, et al. Improvement on surface quality of continuously cast steel by high cycle mold oscillation. In: 1986 Steelmaking Conference Proceedings, 1986: 497-502
6. Hakaru Nakato, Tsutomu Nozaki, Yasuhiro Habu, et al. Improvement on surface quality of continuously cast slabs by high frequency mold oscillation. In: 1986 Steelmaking Conference Proceedings, 1986: 361-365
7. 李宪奎. 连铸结晶器振动技术. 北京: 冶金工业出版社, 2000



# 连铸矫直区二冷喷嘴配置方式 对铸坯表面温度的影响

边育智 刘 洋 王新华 颜 滔

(北京科技大学)

**摘 要:** 对某钢厂铸坯角部横裂纹产生原因进行分析,发现是由于铸坯矫直时角部温度较低,进入钢的脆性区造成。为了解决这个问题,结合该厂实际情况,模拟现场工况,研究不同喷嘴布置方式下铸坯断面水量分布。最后利用编制的二冷程序,对于不同喷嘴间距时的铸坯温度进行数值模拟,结合高温力学性能,得出了三喷嘴和二喷嘴情况下的最优喷嘴位置。

**关键词:** 板坯连铸机 二次冷却 喷嘴布置 数值模拟

## Influence of Nozzle Arrangement Manner in Secondary Cooling Zone on Continuous Casting Slab Surface Temperature

Bian Yuzhi Liu Yang Wang Xinhua Yan Tao

(University of Science and Technology of Beijing)

**Abstract:** The reason of the cast slab corner cross crack was analysed in this paper. It was that the temperature of the slab corner was too low, entered the third brittle zone. Base on the fact, simulated the working condition, the test was carried out to testify the different influence of cross section water distribution with varied nozzle spacing interval. Then calculated the temperature by the second cooling procedure, according to high temperature ductility, the best layout of three and two nozzles spacing interval was optimized.

**Keywords:** slab caster secondary cooling nozzle arrangement numerical simulation

## 1 引言

在连铸过程中,二次冷却的好坏对铸坯质量起着很重要的作用。二冷配水控制得好,可以有效地防止各种表面缺陷的发生。板坯裂纹发生的位置以及铸坯表面温度的分布表明:在板坯宽度方向上冷却存在很大的不均匀性。张富强等曾经研究得出在板坯宽度中心、距中心 450 mm 以及板坯角部存在五个低温区域<sup>[1]</sup>。说明矫直区冷却不适,角部温度落入钢的脆性温度区,容易出现角部横裂纹。若钢种含有铌、钒、钛等微合金化元素,由于铌、钒、钛等元素的碳化物、碳氮化物在低温矫直时的析出,使得钢的高温延塑性更加恶化。

针对于此,北京科技大学对二冷喷嘴特性和配水量进行试验。对现有二冷矫直区三喷嘴布置下水量分布进行了研究,并尝试模拟不同二喷嘴间距布置下水量进行了测试。对矫直区三喷嘴和两喷嘴的水量分布状态测试可以为二冷改造解决角部横裂纹和后续的二冷离线模型计算提供理论基础。

## 2 温度测试结果与分析

试验铸坯的尺寸为 1550 mm×180 mm。其成分由表 1 给出。该钢种含有 Nb、V、Ti 等微合金化元素,使得力学性能不同于普通钢种(表 1)。图 1 为该钢种试样的面缩率随着温度变化曲线。

表 1 该钢种的化学成分(%)

C	Si	Mn	P	S	Nb	V
0.083	0.247	1.48	0.01	0.001	0.049	0.04
Ti	Ca	B	Cr	N	O	
0.014	0.0022	0.0001	0.022	0.0034	0.0017	

铃木洋一等<sup>[2,3]</sup>的研究表明,从钢的凝固温度到 600℃ 存在 3 个脆性温度区, Mintz 等<sup>[4]</sup>在研究微合金化钢铸坯表面裂纹与钢的 RA(面缩率)值之间的关系时发现,RA 低于 40% 时铸坯表面裂纹增加。据此以 RA 低于 40% 作为脆性判断依据,根据钢的高温力学

性能曲线(图1),本钢种第Ⅲ脆性温度区间是750~925℃。铸机矫直段(4~5扇形段)测温温度如图2所示。测试的左、右边角部温度(821℃、817℃)恰好落在脆性区。角部实际温度比第三脆性下限温度750℃高出近70℃,比上限温度低100℃左右。由此得到两种避开脆性区的方法:矫直区仍然使用三喷嘴布置,加大角部水量,实行强冷却,使角部由脆性区的低温侧通过;改为二喷嘴布置方式,减少角部水量,实行弱冷,使角部温度从脆性区的温度上限通过矫直区。

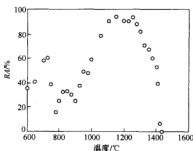


图1 该钢铸坯试样面缩率随变形温度的变化

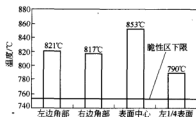


图2 测温试验得到的铸坯断面各处温度

据此,进行了矫直区三喷嘴和二喷嘴布置下水量分布测试。利用编制的二冷软件进行数值模拟,模拟在不同水量时的铸坯矫直区表面温度和角部温度的变化,从而优化喷嘴布置,优化的原则为角部和中心表面温度差较小,且二者温度尽量在脆性区之外。进而水量优化,减少铸坯角部裂纹。

### 3 喷嘴冷却特性测试试验

#### 3.1 测试说明

该连铸机矫直区在第7区(第4、5两个扇形段),矫直位置从9.75~11.37 m,长度为3.79 m,每排三个喷射角度110°的扁平喷嘴。每相邻两排喷嘴位置错开,相对应喷嘴的中心距离188 mm。试验设定相邻三喷嘴中每两个喷嘴间距从430~600 mm,二喷嘴喷嘴

间距从400~700 mm,喷嘴布置方式如图3所示。喷嘴布置相对合适的原则是角部温度和中心表面温度相差较小,且温度避开脆性区。测试模拟现场工况,拉速1.4 m/min,铸坯断面1550 mm×180 mm,模拟水量为700 L/min,水压0.35 MPa。

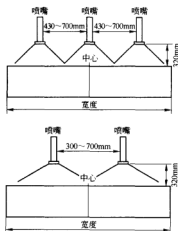


图3 三喷嘴、二喷嘴布置示意图

#### 3.2 测试结果

##### 3.2.1 三喷嘴不同间距水量分布分析

图4为三喷嘴间隔420 mm、470 mm、530 mm、570 mm、620 mm、650 mm时水量分布测试结果。随着喷嘴间距的增大,水量覆盖的面积也相应变大,水量峰值随着间距的增大向外推移。在试验的各种情况下中心喷嘴处始终存在较大水量区。三喷嘴距离较近时(420 mm、470 mm),两侧喷嘴由于和中心喷嘴水量叠加,使得板坯中心处下方存在最大水量区。随着喷嘴间距增大,中心喷嘴处水量峰值区域逐渐变小,且两侧喷嘴和中心喷嘴间的凹谷变得越来越深,断面间的水量分布越来越不均匀。两侧喷嘴峰值外移,其喷嘴中心到铸坯边角部水量逐渐增大。

##### 3.2.2 两喷嘴测试不同间距水量分布分析

图5为两喷嘴间隔不同情况下水量分布测试结果。随着喷嘴间距的缩短,水量覆盖的面积也相应缩小,喷嘴间距700 mm减小至400 mm时,水量分布范围由1550 mm变为1200 mm,水量高峰点逐渐往里移,且峰值之间的低谷点慢慢升高,峰值间水量变得均匀。间距700~400 mm的状态下都是铸坯正中心处存在低水量区,而高水量区基本在喷嘴的正下方。

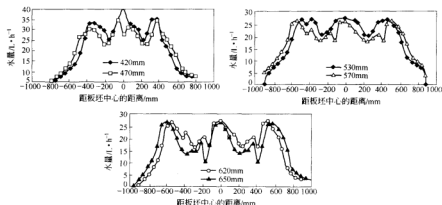


图4 三喷嘴在喷嘴间距420 mm、470 mm、530 mm、570 mm、620 mm、650 mm时的水量分布

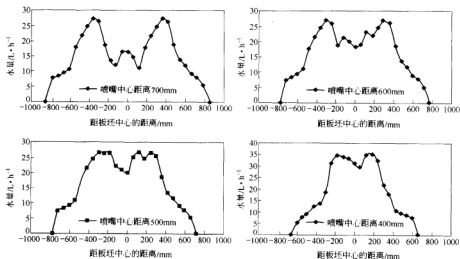


图5 不同喷嘴间距时的水量变化

### 3.3 不同的喷嘴布置方式下铸坯表面温度模拟和喷嘴位置优化

根据所得的铸坯横断面水量,由中心到角部分为六等份,利用自编的VB程序进行铸坯表面温度和角部温度数值模拟,软件计算的重点在矫直区(9.75~11.37 m),将不同间距时的水量数值输入设定界面进行计算,得出优化的喷嘴间距位置。

#### 3.3.1 三喷嘴不同布置方式下铸坯表面温度模拟和喷嘴位置优化

由模拟计算的温度曲线可看出(图6),喷嘴间距600 mm时角部温度和中心温度相差较多,铸坯容易产

生应力集中。随着喷嘴中心间距的减少,角部温度逐渐升高,表面中心温度下降,570 mm时表面中心880℃左右,到喷嘴间距530 mm时,表面中心840℃左右。角部降到800℃以下,且中心和表面温差较少,470 mm时中心温度下降,角部温度回升,二者接近相同,但是角部温度大于800℃,进入脆性区。430℃时角部温度明显大于中心温度,显然距离不合适。

几种情况比较来看,选定1550 mm板坯断面的喷嘴间距530 mm为最优。因为此时角部下限避开脆性区,且角部和中心温差相对较小。570 mm间距稍大,造成角部水量过大,角部温度偏低,说明原设计喷嘴间距不合适。

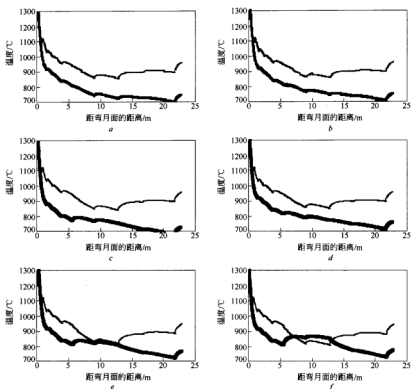


图6 喷嘴间距分别为650 mm(a)、620 mm(b)、570 mm(c)、530 mm(d)、470 mm(e)、430 mm(f)时的表面中心和角部温度  
(上部的线为表面中心温度,下面的线为角部温度)

### 3.3.2 两喷嘴布置方式下铸坯表面温度模拟和喷嘴位置优化

根据前面论述,二喷嘴宗旨是实行角部弱冷,从上限避开脆性区。图7为两喷嘴间700~400 mm进行变化,模拟得到的铸坯表面温度和角部温度的曲线。

随着两个喷嘴间距的缩短,在桥直段铸坯角部温度逐渐升高,图7中喷嘴间距400 mm时角部温度远远高于中心温度,说明角部温度过高,显然已经不符合实际情况。两喷嘴间距分别为600 mm和500 mm时相比较,500 mm喷嘴距离时中心和角部温差较小。综合以上模拟结果,在正常生产状态下,铸坯相对比较合理的两喷嘴布置方式,即以中心对称且间距500 mm。

## 4 结论

(1) 由于连铸二冷配水不均,使得铸坯角部温度落在此钢种的脆性区内,易发生角裂,故配水模式需要进行调整。

(2) 改变喷嘴布置发现:随着喷嘴间距的增大,水量覆盖的面积也相应变大。两喷嘴间距700~400 mm的布置状态下都是铸坯正中心存在低水量区,而高水量区基本在喷嘴的正下方;三喷嘴距离较近(420 mm、470 mm)时,两侧喷嘴由于和中心喷嘴水量叠加,使得中心水量在间距较小时板坯中心处水量较大,中心下方存在最大水量区。随着喷嘴间距增大,喷嘴水量峰值向外移,峰值逐渐变小,且两侧喷嘴和中心喷嘴间的凹谷变得越来越深,断面间的水量分布越来越不均匀,外侧两喷嘴中心到铸坯边部水量逐渐增大。

(3) 为了解决角部裂纹,根据进行的温度数值模拟结果,在三喷嘴时喷嘴中心距离530 mm为最佳;在两喷嘴时,喷嘴间距500 mm为最佳。

(4) 为了更合理地解决铸坯表面水量不均的问题,还要根据喷嘴特性、水压、气水比等进行进一步试验,优化喷嘴参数。

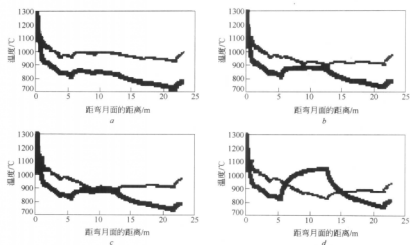


图7 喷嘴距离分别为700 mm(a)、600 mm(b)、500 mm(c)、400 mm(d)时模型计算的表面温度

### 参考文献

- 1 张富强,李超,姜振生,王新华,张炯明,朱国森. 连铸板坯中心裂纹和三角区裂纹的成因及防止. 钢铁, 2004, 39(10): 20~24
- 2 铃木洋一, 西村哲. Characteristics of embrittlement in steels above 600℃. 铁と鋼, 1979, 65(14): 2938
- 3 铃木洋一, 西村哲. Hot ductility in steels in the temperature range between 900℃ and 600℃. 铁と鋼, 1981, 67(8): 1180
- 4 Mintz B, Yue S, Jonas J J. Hot ductility of steel and its relationship to the problem of transverse cracking during continuous casting. International Materials Reviews, 1991, 36(5): 187~215

# 承德建龙方坯连铸二冷动态配水控制系统的开发和应用

王国新 张家泉 李国光

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘要:**以承德建龙1号方坯连铸机的改造为背景,介绍了基于目标温度的二冷水动态控制系统的开发和应用。文章还着重介绍了铸坯目标温度的确定、动态模型的开发、二冷水量的确定等。承德建龙1号方坯连铸机通过采用二冷动态配水技术,铸坯的内部质量得到了明显改善。

**关键词:**连铸机 方坯 二冷 动态控制

## The Development and Application of Dynamic Control System for Secondary Cooling Zone on Billet Caster in Chengde Jianlong Steel

Wang Guoxin Zhang Jiaquan Li Guoguang

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Introduces the development and application of the dynamic control system for secondary cooling zone on No. 1 billet caster in Chengde Jianlong Steel. The article also particularly introduces the determination of strand surface target temperature, the development of dynamic model, the determination of spray water by computer. With the technology used on the No. 1 billet caster in Chengde Jianlong Steel, the inner quality of the strand was improved obviously.

**Keywords:** continuous caster billet secondary cooling dynamic control

### 1 引言

连铸二次冷却直接关系到铸坯的产量和质量,是连铸生产中的关键技术之一。在其它工艺条件不变时,二冷强度增加,拉速增大,则铸机生产率提高。同时研究表明连铸坯内部裂纹、表面裂纹、鼓肚、菱变(脱方)、中心偏析等缺陷的形成和发展都与二次冷却有紧密的联系。因此优化和控制二次冷却十分重要<sup>[1]</sup>。

方坯连铸的二次冷却控制技术主要有以下几种:

(1) 人工配水:配水工根据经验及现场铸坯温度确定二冷各段水量。

(2) 比水量控制法:这是一种传统的控制方法,根据钢种确定不同的比水量,再根据拉速确定铸坯所需二冷总水量,并把此水量按比例分配到二冷各段中,做成拉速—水量关系的水表由下位机 PLC 控制二冷各段水量。

(3) 参数控制法:根据传热、凝固数学模型及铸坯二冷冶金准则,理论计算出不同钢种在不同拉速条件下二冷各段水量,并把水量、拉速数据进行回归处理,得出不同钢种的水量—拉速二次方配水曲线,由 PLC 控制二冷各段水量。比水量控制法和参数控制法都用 PLC 计算二冷各段水量,PLC 属于下位机,用下位机

配水的技术属于一级配水技术。

目前我国方坯连铸所采用的二冷配水多为比水量法配水这一较老的技术。但这种方法具有明显不足,当拉速急剧变化时会引起铸坯表面温度大幅度回升和滞后变化,容易产生热裂纹。并且由于比水量技术只考虑不同钢种铸坯的单位质量所需水量,无法考虑一些参数(如结晶器长度、二冷喷嘴冷却能力、铸坯断面尺寸等)对二冷各段所需水量的影响,因此在连铸机投产前后往往还要根据现场铸坯质量情况,重新调整二冷水量。

即使采用了参数控制法,这种控制仍为静态控制,对生产条件变化的应变能力较差,只能适用于温度和拉速相对稳定的情况。并且在浇铸过程中,由于喷嘴容易堵塞、中间包钢水温度波动等,使铸坯表面温度偏高或偏低,但配水公式已固定在 PLC 控制程序中,无法响应上述的变化,使铸坯质量得不到保证。

### 2 方坯连铸二冷动态配水技术

基于以上一级静态配水技术的缺陷,承德建龙钢厂与北京科技大学合作在1号方坯连铸机改造中采用了方坯连铸二冷动态配水技术。图1为承德建龙钢厂1号方坯连铸机改造后二冷动态配水控制系统的结构。

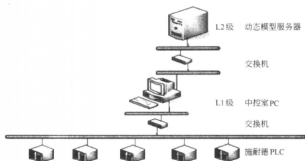


图1 控制系统的构成

如图1所示,这种技术通过以太网用上位机与PLC在线通讯,得到实时的拉速、二冷各段水量、中间包钢水温度等重要操作参数,用传热、凝固数学模型在线计算出不同时刻铸坯在二冷各段末的表面温度,用此温度与事先确定的铸坯目标温度比较,高于目标温度,通过PLC增加二冷水量,低于目标温度,减少二冷水量,使铸坯按照合适的冷却曲线进行冷却。用上位机配水的技术属于二级配水技术。

## 2.1 承德建龙钢厂1号连铸机主要设备参数

承德建龙钢厂1号方坯连铸机弧形半径10 m(连续矫直),5机5流,流间距1350 mm,冶金长度29.84 m,结晶器长度0.85 m,铸坯断面尺寸150 mm×150 mm、200 mm×200 mm、240 mm×240 mm(预留)。二冷区长度6636 mm,共分4段,各段长度分别为450 mm、2168 mm、2009 mm、2009 mm(预留),一段采用全水冷却,其余段采用气—水雾化冷却。

## 2.2 目标温度的确定

为保证铸坯质量和产量,二次冷却制度的确定应当使铸坯获得合理的温度分布。因此,目标温度的制定应当遵循以下连铸冶金准则:

(1) 最大液芯长度准则。从铸坯质量的要求和安全因素考虑,应限制铸坯液芯长度。质量要求较高的钢种一般要求铸坯在矫直点前完全凝固从而避免形成内裂纹;当需要增加铸机产量提高拉速而采用液芯矫直时,液芯长度也必须小于铸机切割点长度。

(2) 表面温度最大冷却速率和回热速率准则。表面回热在凝固前沿产生拉应力,从而产生内裂纹,表面快速冷却在铸坯表面产生拉应力,从而产生表面裂纹和扩展已产生的裂纹。因而应避免铸坯从一区到另一区时表面温度过大的回升和大幅度下降,一般要求沿铸坯长度方向冷却速率不超过200℃/m,温度回升速率不超过100℃/m。

(3) 矫直点最小(或最大)表面温度准则。为避免

产生横裂纹,矫直时铸坯表面温度应避开钢种脆性温度区,二冷弱冷时高于脆性温度,强冷时低于脆性温度,从而保证铸坯在钢的延性较高的温度区内矫直<sup>[2,3]</sup>。

(4) 二冷区铸坯表面的最大温度或最小温度准则。对于板坯连铸,为减少铸坯鼓肚,从而减轻中心偏析和内裂纹,二冷区铸坯的表面温度应低于某一温度值,对于方坯,如果角部区冷却过大,则出二冷区后角部温度回升大于表面中部,而形成裂纹和菱变缺陷,应控制铸坯在二冷区表面温度高于某一温度值。

在制定目标温度的同时要充分考虑生产的安全性问题,为防止铸坯在高拉速下出现拉漏,承德建龙钢厂1号方坯连铸机改造中采用了结晶器、足辊段固定水量,同时较大的水量强冷的策略。

在选定了钢种后,通过查找相应钢种的塑性温度曲线,确定钢种铸坯的矫直温度。根据结晶器、足辊段水量确定出二冷一段末铸坯表面目标温度。在二冷一段末铸坯表面目标温度和铸坯矫直点目标温度之间连线,从而确定其他二冷段末铸坯表面目标温度。然后参照连铸冶金准则对各目标温度进行修正,最终确定出各二冷段末铸坯表面目标温度<sup>[4]</sup>。通过此方法二冷各段末铸坯的表面目标温度数据如表1所示。

表1 铸坯表面目标温度

钢种	二冷二段	二冷三段	矫直点
45号	1052℃	1075℃	1050℃

## 2.3 铸坯凝固传热数学模型的建立

首先建立铸坯凝固传热模型,对钢水和铸坯在二冷区的传热行为和凝固状态进行分析,为建立动态控制模型奠定基础。由于方坯轴向传热比径向传热小得多,故可忽略轴向传热而只考虑径向传热,这种简化就可以使三维传热问题变成二维传热问题。

为了导出铸坯温度分布数学模型,做如下假定:

(1) 忽略长度方向的热传导,温度为厚度和宽度方向的二维热传导;

(2) 钢的热物理特性(比如比热容、导热系数和密度等)在液相区、凝固两相区以及固相区三段分别为常数,且各向同性;

(3) 铸坯内凝固两相区和液相区的对流状态对传热的影响用增大导热系数的方法来等效,即把对流传热等效成传导传热;

(4) 铸坯的传热简化为二维非稳态传导传热;

(5) 连铸机二冷区同一冷却段铸坯表面冷却均匀;

(6) 铸坯内弧和外弧传热条件对称。

从结晶器弯月面处沿铸坯中心取一高为  $dz$ 、厚为  $dy$ 、宽度为  $dx$  的微元体,其与铸坯一起向下运动,如图2所示<sup>[5]</sup>。

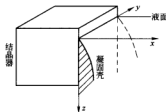


图2 方坯计算坐标简图

由于上面假设,故微元体的热平衡:

微元体储存热量 = 接收热量 - 支出热量

微元体以相同拉速和铸机一起向下运动,故微元体相对速度为零,由此得出铸坯凝固传热的微分方程:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (1)$$

式中  $\rho$ ——钢的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$v$ ——拉速,  $\text{m}/\text{s}$ ;

$c$ ——钢的比热容,  $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ ;

$T$ ——钢坯温度,  $^\circ\text{C}$ ;

$x$ ——钢坯宽度,  $\text{m}$ ;

$y$ ——钢坯厚度,  $\text{m}$ ;

$k$ ——导热系数,  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

初始条件:

(1)  $t = 0$  时,结晶器中钢水温度等于浇铸温度  $T_c$ ,即:

$$T(x, y, 0) = T_c \quad (2)$$

(2) 初始点( $t = 0, z = 0$ )在结晶器弯月面处,凝固坯壳厚度为:

$$x_{s1} = 0 \quad (3)$$

边界条件:

(1) 铸坯中心。铸坯的传热是关于中心轴对称的,其中心对称轴的传热边界可视为绝热边界,即:

$$k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=D_1/2, t \geq 0} = 0; k \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=D_2/2, t \geq 0} = 0; \quad (4)$$

式中  $D_1, D_2$ ——铸坯边长,  $\text{m}$ 。

(2) 铸坯表面:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0, t \geq 0} = q_s; -k \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0, t \geq 0} = q_s \quad (5)$$

其中,  $q_s$  为表面热流,其表达式为:

结晶器:  $q_s = A - B\sqrt{t}$ ;

二冷区:  $q_s = h(T_b - T_w)$ ;

空冷区:  $q_s = \varepsilon \sigma [(T_b + 273)^4 - (T_0 + 273)^4]$ ;

式中  $A, B$ ——实验常数;

$T_b$ ——铸坯表面温度,  $^\circ\text{C}$ ;

$T_w$ ——冷却水温度,  $^\circ\text{C}$ ;

$T_0$ ——环境温度,  $^\circ\text{C}$ ;

$\varepsilon$ ——铸坯表面黑度;

$\sigma$ ——玻耳兹曼常数,  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ ;

$h$ ——铸坯与冷却水之间传热系数,  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ 。

式(1)和初始条件(2)、式(3),边界条件式(4)、式(5)构成了铸坯非稳态凝固传热的数学模型。

将模型中关键参数或不确定参数如导热系数等作为可调参数处理,根据连铸机现场实测数据对模型参数校正,经过反复计算优化推导出符合铸机条件的参数。

要将传热模型转换为可用于计算机计算的数学模型就必须对微分方程进行差分处理,从而推导出能用计算机软件处理的计算公式,本模型采用有限差分法进行求解。

## 2.4 二冷配水动态控制模型的建立和各区水量的确定

### 2.4.1 二冷配水动态控制模型的建立

铸坯凝固传热模型是开发二冷配水动态控制模型的基础。二冷配水动态控制模型是可考虑浇铸工艺(钢种、浇铸温度和拉坯速度等)实际变化的模型,它能够在非稳态浇铸条件下实时地计算出铸坯的温度场,依据目标表面温度控制原理对结晶器与二冷区水量进行实时的设定,实现对铸坯温度的在线控制。模型采用面向对象的程序设计语言(VC++ 6.0)编制而成,窗口式设计、用户界面友好。

动态控制模型的结构简图如图3所示。



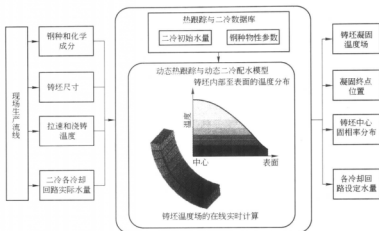


图3 动态控制模型结构图

模型从结晶器钢水弯月面到二冷区终点对铸坯温度进行了全程的计算跟踪。在模型中,铸坯沿运动方向从结晶器弯月面到二冷控制区末端被离散化成许多切片,对于每个切片,通过建立传热微分方程来计算切片沿铸坯运动方向的凝固传热过程。在考虑实际拉速、中间包钢水过热度、各冷却区的实际水量等因素的情况下对方程进行周期性的求解,计算出铸坯各段的凝固温度场、铸坯中心固相率分布、坯壳厚度等。然后利用目标表面温度控制法确定出各段配水量的设定值,实现控制目的<sup>[6]</sup>。

#### 2.4.2 各区水量的确定

模型对于第  $i$  个控制点,首先计算出该点处的表面温度,然后与所预先设定的目标表面温度进行比较,根据比较的差值结果调整该段冷却水量,再用模型计算出调整水量后的该点的表面温度并与目标表面温度再次比较,直到两温度的差值小于模型所要求的精度,最后将最终调整好的冷却水量设定值发送给 L1 级系统,以使得铸坯的表面温度与目标表面温度相吻合。

$$Q_i^* = Q_i^{*-1} + \Delta Q_i^* \quad (6)$$

式中  $Q_i^*$ ——第  $i$  个控制点在  $t$  时刻的水量设定值, L/min;

$Q_i^{*-1}$ ——第  $i$  个控制点在  $t-1$  时刻的水量设定值, L/min;

$\Delta Q_i^*$ ——第  $i$  个控制点在  $t$  时刻根据铸坯表面热跟踪温度与该点目标表面温度的差值以及模型所要求的精度所调整的水量, L/min。

### 3 动态二冷配水技术的实际应用效果

经过前期安装与调试,2006年11月5日由北京科技大学开发的动态二冷配水控制模型在承德建龙钢厂1号方坯连铸机上成功上线。图4~图6为浇铸45号钢,断面200 mm×200 mm、拉速1.45 m、中间包温度1520℃时模型的主界面、铸坯实时温度场、动态配水表截图。

#### 3.1 铸坯表面温度分布的红外测温检验

以断面为200 mm×200 mm的45号钢为例,根据现场实际条件,现场用RAYNGER 3i手持式红外测温仪对铸机第5流的二冷3段末端、矫直点的铸坯表面温度进行了测试,测温仪的精度为0.5%,结果如下:

在拉速1.45 m、中间包温度1520℃的浇铸条件下,对每个点测试10组数据,然后对数据进行统计处理,得到铸坯表面实测温度为  $T_3 = 1088^\circ\text{C}$ ,  $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ ,模型计算温度为  $t_3 = 1072^\circ\text{C}$ ,  $t_1 = 1079^\circ\text{C}$ ,最大误差为1.9%(工艺要求误差为10%)。

#### 3.2 铸坯低倍检验

为了检验二冷动态配水技术的实际应用效果,在铸机的1~4流上使用原配水系统,同时第5流上使用二冷动态配水系统。在相同的浇铸条件下,取1流与5流的铸坯低倍数据做抽样对比,如表2所示。

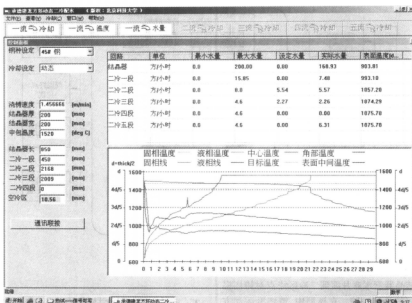


图4 动态控制模型

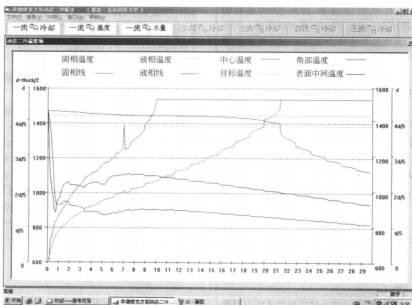


图5 铸坯实时计算温度场

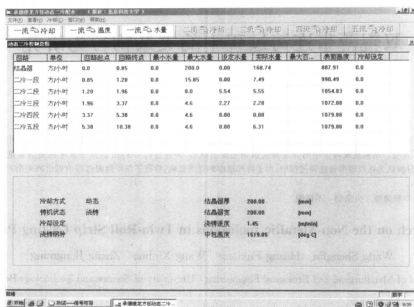


图6 动态配水表

表2 二冷动态配水系统与原配水系统铸坯内部缺陷对照(出现次数)

级 别	中心裂纹		中间裂纹		角部裂纹		中心缩孔		中心疏松	
	1流	5流	1流	5流	1流	5流	1流	5流	1流	5流
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.5	0	0	3	1	0	0	0	1	0	0
1.0	3	1	0	2	0	0	1	0	0	0
1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
≥2.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

从表2的1流与5流铸坯抽样低倍数据可以看出,采用二级配水系统后,铸坯的中心裂纹和中心缩孔得到了明显的改善。1.0级以上的中心裂纹明显减少,没有再出现1.0级以上的中心缩孔,中间裂纹的出现次数和原系统基本持平,并且由于铸机改造过程中设备精度的提升,两个系统在角部裂纹和中心疏松方面控制的都很好。可以认为,对于铸坯内部质量二冷动态配水系统的使用效果好于原配水系统。

#### 4 结论

(1) 二冷动态配水技术是目前方坯二冷配水技术中最先进的技术。它通过以太网网上位机与PLC在线通讯,得到实时的拉速、二冷各段水量、中间包钢水温度等重要参数,用传热、凝固数学模型理论在线计算出不同时刻铸坯在二冷各段末的表面温度,用此温度与事先确定的铸坯目标温度比较,以确定出二冷各段水量,使铸坯按合适的冷却曲线进行冷却。

(2) 采用面向对象的程序设计语言(VC++ 6.0)

编制的二冷动态配水控制模型,窗口式设计、用户界面友好,经实际生产检验,控制模型运行稳定。

(3) 采用二冷动态配水系统后,铸坯的内部质量明显提高。与同一连铸机的原配水系统相比,铸坯中心裂纹和中心缩孔得到了明显的改善。

#### 参考文献

- 张富强. 连铸二冷冷却的优化和控制. 鞍钢技术, 1999, (1): 54-55
- Wazir A M. The effect of thermal history on the hot ductility of microalloyed steels. ISIJ International, 1993, (3): 253-262
- Maehara Y. Surface cracking mechanism of continuously cast low carbon low alloy steel slabs. Materials Science and Technology, 1990, (6): 793-806
- 张克强. 连铸坯表面温度确定及配水计算. 钢铁, 2000, 35(增刊): 288-290
- 陈雷. 连续铸钢. 北京:冶金工业出版社, 1996: 54
- Dittenberger K, Morwald K, Hohenbichler G, Feischl U (VAI). DYNACS' cooling model-features and operational results. Ironmaking and Steelmaking, 1998, 25(4): 323-327

# 双辊薄带连铸过程中的夹杂物行为研究

王盛林 黄福祥 王新华 张炯明

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:**研究了双辊薄带连铸 304 不锈钢薄带中的非金属夹杂物的种类及大小,并且与传统连铸不锈钢中的夹杂物进行了比较。结果发现薄带中的非金属夹杂物主要呈球形,并且直径 $\leq 3 \mu\text{m}$ 的微细氧化物夹杂含量达到了 51.8%。分析认为在双辊薄带连铸过程中,由于冷却速率的显著提高,导致了薄带凝固过程中析出的夹杂物的尺寸明显减小。

**关键词:** 双辊薄带 夹杂物 不锈钢

## Research on the Non-Metallic Inclusions in Twin-Roll Strip Casting Process

Wang Shenglin Huang Fuxiang Wang Xinhua Zhang Jiongming

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Inclusion particles in stainless steel were investigated in twin-roll strip casting and compared with that in traditional casting process. And the result indicates that the shape of these inclusions in the strip steel are mainly spherical. Furthermore, the content of oxides particles with a diameter less than  $3 \mu\text{m}$  is about 51.8%. Due to the obviously improved cooling rate, the dimension of inclusions precipitated in the solidification is markedly reduced.

**Keywords:** twin-roll strip casting inclusion stainless steel

## 1 引言

薄带连铸(图 1)可以将钢水直接浇铸出 1~5 mm 带坯,不经热轧或稍经热轧(1~2 个机架),即可经冷轧生产冷轧薄板,因此在节省投资、降低成本、改善生态环保等方面具有非常大的竞争潜力。双辊薄带连铸过程中,钢水的冷却速率一般在  $10^2 \sim 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{s}$  之间,比传统连铸快 1000 倍左右,属于亚快速凝固的范围<sup>[1~3]</sup>。由于冷却速率的显著提高,薄带凝固组织中的二次枝晶间距明显减小,凝固组织显著细化;凝固所需要的时间变短,凝固过程中形成的二次非金属夹杂物和析出物来不及长大,尺寸显著减小,细小的夹杂物和析出物在随后钢的固态相变过程可以进一步细化钢

的晶粒组织<sup>[4]</sup>。对双辊薄带连铸凝固过程钢中非金属夹杂物行为变化的研究目前还没有开展,本文将对双辊薄带连铸过程中非金属夹杂物行为进行研究。

## 2 试验方法

薄带在宝钢研究院双辊薄带连铸试验机组上浇铸,浇铸的工艺过程为:用感应炉将 SUS304 不锈钢废钢熔化,熔清后脱氧、去渣、出钢。将钢水通过钢包直接浇铸到辊面宽度为 800 mm 的双辊薄带连铸机中,钢水在水冷双辊的作用下凝固,经过空冷形成薄带。薄带的冶炼成分如表 1 所示。

表 1 薄带的冶炼成分(%)

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	Mo	N	Al <sub>0</sub>	TO
0.08	1.37	0.026	0.008	0.62	9.09	17.77	0.14	0.14	0.025	0.002	0.014

将取下来的薄带试样,按照图 2 所示,通过线切割加工成尺寸为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的薄片,然后经过镶嵌、粗磨、精磨、抛光和吹干后放入扫描电子显微镜(SEM)下观察夹杂物的形貌和大小,并通过 X 射线能谱仪(XEDS)分析夹杂物的成分。

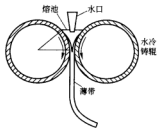


图 1 双辊薄带连铸示意图

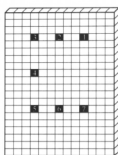


图2 薄带取样位置

### 3 试验结果与分析

#### 3.1 薄带中非金属夹杂物的形貌和类型

实验结果表明, SUS304 不锈钢薄带中的非金属夹杂物主要呈球形, 而且夹杂物的成分比较复杂, 数量相对较多, 并且有较多大型非金属夹杂物存在, 如图3和图4所示。对应典型夹杂物的成分如表2所示。归纳起来, 夹杂物的种类主要有以下几种:

- (1)  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  类夹杂物;
- (2)  $\text{CaO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  类夹杂物;

- (3) 内部为  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ , 外面是  $\text{CaO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  的复合夹杂物;
- (4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物;
- (5) 细小的  $\text{MnS}$  夹杂。

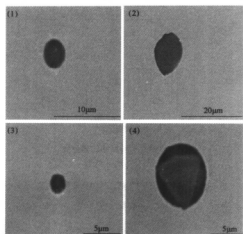
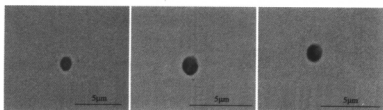


图3 薄带中的典型夹杂物形貌

表2 图3中对应典型夹杂物的组成(%)

编号		CaO	MnO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1		2.872194	41.43841	20.49716	40.77591
2		20.46203	22.76933	23.73275	29.83887
3	内部		50.83848	46.64445	
	外部	26.119	14.41395	21.22769	33.32296
4				100	

图4 薄带中小的  $\text{MnS}$  夹杂物

### 3.2 薄带中非金属夹杂物的大小统计结果

在 SUS304 不锈钢薄带中,除了少量的大型夹杂物以外,其余的主要为细小的氧化物夹杂,不同尺寸的夹杂物在薄带中分布的统计结果如图 5 所示。

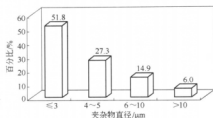


图5 薄带中不同尺寸的非金属夹杂物分布统计结果

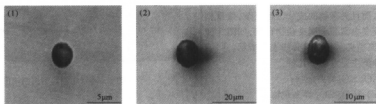


图6 传统连铸不锈钢试样中的典型夹杂物

表3 图6中典型夹杂物的组成(%)

编号	CaO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	60.09736	0	11.58355	28.31909
2	58.60832	0	15.23813	23.32776
3	59.05355	0	10.60072	26.09049

对太钢试样中的夹杂物的大小进行统计,并与薄带连铸不锈钢中的夹杂物大小比较,如图7所示。

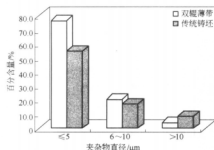


图7 不同工艺下不锈钢铸坯中非金属夹杂物统计结果比较

根据试验结果可知,虽然双辊薄带连铸的 304 不锈钢没有任何精炼措施,但是其薄带中直径  $d \leq 5 \mu\text{m}$

根据统计结果可知,在薄带中直径大于  $10 \mu\text{m}$  的大型夹杂物的含量相对较多,这主要是因为试验机组炼钢工艺是感应炉熔化 SUS304 不锈钢,没有任何精炼手段,因此有大型夹杂物存在。薄带中的氧化物夹杂的直径绝大多数都小于  $5 \mu\text{m}$ ,特别是直径  $\leq 3 \mu\text{m}$  的氧化物夹杂的含量达到了 51.8%。

### 3.3 与传统不锈钢试样的比较

为了研究双辊薄带连铸薄带中非金属夹杂物与传统连铸生产的铸坯中非金属夹杂物的异同,本研究又对采用传统连铸方式生产的 SUS304 不锈钢中铸坯中的非金属夹杂物进行了研究。试验结果表明,304 不锈钢铸坯中的非金属夹杂物主要是  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  类夹杂物,其形状一般为球形,如图 6 所示,对应的成分如表 3 所示。

的夹杂物仍然比传统连铸方法生产的不锈钢铸坯中多。

这些与传统连铸的不同主要是因为二者凝固速度的显著不同所造成的。薄带连铸具有比传统连铸快很多的凝固速度,在不足 4 ms 时间内,薄带温度降低  $200^\circ\text{C}$  以上,冷却速度接近或超过  $10^3^\circ\text{C/s}$ ,属于亚快速凝固的范畴。由于冷却速率的显著提高,薄带凝固组织中的二次枝晶间距明显减小,凝固组织显著细化,生产的钢材强韧性会显著提高;凝固所需要的时间变短,凝固过程中形成的非金属夹杂物和析出物来不及长大,尺寸显著减小。而且由于冷却速率的增加,钢液中的夹杂物都被凝固前沿推动,最后在晶界处停留。由于薄带组织晶粒的细化,所以最后停留在钢中的夹杂物尺寸显著变小。

## 4 结论

(1) 双辊薄带连铸不锈钢薄带中的非金属夹杂物主要呈球形,夹杂物的成分主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及  $\text{CaO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  组成的复杂氧化物。

(2) 在 304 不锈钢薄带中,除了少量的大型夹杂物以外,其余的主要为细小的氧化物夹杂,特别是直径  $\leq 3 \mu\text{m}$  的微细氧化物夹杂的含量达到了 51.8%。

(3) 与传统连铸不锈钢相比,双辊连铸不锈钢中

直径  $d \leq 5 \mu\text{m}$  的夹杂物要更多,这主要是因为双辊薄带连铸的凝固速度比传统连铸的凝固速度大得多,导致凝固所需要的时间变短,凝固过程中形成的非金属夹杂物来不及长大,尺寸显著减小。

### 参考文献

- 1 邱洪双,张晓明,王国栋,刘相华. 双辊铸轧薄带钢技术的飞速发展及其基础研究. 见: 2001 中国钢铁年会论文集, 中国金属学会, 2001: 62~68
- 2 Opalka W A. Direct strip casting developments quicken. *Ironmaking and Steelmaking*, 1999, (2): 39~40
- 3 Böchner A R. 双辊连铸专门研究及最新成果. 见: 2001 中国钢铁年会论文集, 中国金属学会, 2001: 47~50
- 4 于艳, 方圆, 樊俊飞, 彭勇. 薄带连铸 304 不锈钢铸带质量特点分析. 见: 2003 中国钢铁年会论文集, 中国金属学会, 2003: 544~565

# 小方坯铸机 Q235 铸坯内裂原因分析及采取的措施

方震宇<sup>1,2</sup> 李京社<sup>1</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院 2 福建三钢(集团)股份有限公司炼钢厂)

**摘要:** 针对福建三钢炼钢厂 5 号铸机小方坯内裂产生的原因,从钢水成分、工艺条件、操作条件、结晶器状况、保护渣性能等几个方面进行分析,采取相应措施,取得明显效果。

**关键词:** 小方坯 内裂 分析 措施

## Analysis and Measures on Internal Crack of Small-Section Billet

Fang Zhenyu<sup>1,2</sup> Li Jingshe<sup>1</sup>

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing  
2 Steelmaking plant, Fujian Sanming Iron and Steel (Group) Co., Ltd.)

**Abstract:** This paper introduces the billet defect on No.5 CC, the affecting factors like composition of molten steel, process condition, operating condition, mould condition and mould powder performance are analyzed. The measures have been taken and good effect has been achieved.

**Keywords:** billet internal crack analysis measures

## 1 引言

福建三钢(集团)公司炼钢厂 5 号铸机(6 机 6 流)于 2004 年 8 月投产,在试生产 Q235 钢的过程中出现大量铸坯严重内裂,对生产造成重大影响。就此对铸坯内裂及解决措施做简要介绍。

## 2 铸机工艺参数

铸机工艺参数如表 1 所示。

表 1 5 号小方坯铸机的工艺参数

小方坯铸机	参 数
弧形半径	10 m
矫直方式	多点矫直
断 面	150 mm×150 mm
浇铸方式	保护浇铸
工作拉速	2.0~4.0 m/min

## 3 铸坯内裂

铸坯内裂一般在铸坯的中心,长度约 50~120 mm,有时贯穿整块铸坯,多伴随铸坯中心疏松或皮下凹陷等。铸坯内部裂纹形式如图 1 所示。

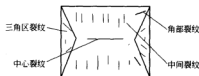


图 1 铸坯内部裂纹示意图

## 4 铸坯内裂原因分析

铸坯凝固过程坯壳所受各种外力作用是产生裂纹的外部条件,而影响坯壳产生裂纹的内部因素是由钢本身的特性和铸机的运行状态、操作所造成的。

### 4.1 力学观点

从力学观点来看,产生内裂主要可以用临界应力和临界应变观点理论来解释。

该观点认为钢从液态转变为固态并降温到室温的过程中,由于体积变化、组织结构的变化、相转变、晶内晶界析出的产生等原因,随温度的变化钢在各个阶段的力学性能有很大的不同和变化,通常钢在 600~1500℃范围内存在三个脆性区间。如图 2 所示,Ⅰ区为熔点脆化区,该区钢的强度和塑性都很低。Ⅱ区是温度在 900~1300℃,该区钢的强度和塑性增加到最



大值,是钢的热加工区。Ⅲ区是温度在 600~900℃(相当于  $\gamma \rightarrow \alpha$  相变区),由于相变变化和中间相的析出,容易产生晶界二次脆化。

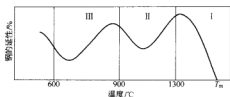


图2 钢的韧性和温度的关系

铸坯产生内部裂纹的温度区间基本是在Ⅰ区,并且接近液相线温度,该处钢液处于刚刚开始凝固向完全凝固转变的两相糊状区( $T_L-T_S$ 区)。在该区域已结晶的枝晶强度很低,约 1~3 N/mm<sup>2</sup>,钢的延性也很差。在外力作用下,一旦外部应力超过其临界强度或者产生的应变超过临界应变,就会产生枝晶间开裂。临界应力  $\sigma$  和应变  $\epsilon$  值决定于铸坯的成分和凝固结构,也就是  $\delta$  相与  $\gamma$  相的比例。全固相凝固( $C < 0.10\%$ )时钢的强度和韧性较高,抗裂纹能力相对较高;而  $\delta + \gamma$  两相凝固( $C 0.10\% \sim 0.50\%$ )和  $\gamma$  相凝固( $C > 0.50\%$ )韧性和强度相对较低,裂纹敏感性增加。另据许多学者实验室研究和工业研究认为,铸坯中间裂纹主要是在铸坯凝固的结晶前沿产生。

#### 4.2 冶金学观点

从冶金学观点看,产生内裂主要可以用晶界脆化理论、柱状晶区“切口效应”、硫化物脆性、质点沉淀理论来解释。

晶界脆化理论指出,在凝固前沿大约液相分率为 10% 时,富集溶质的液体薄膜包围枝晶,降低了固相线温度附近钢的延展性和强度,当受到外力作用时裂纹就沿晶界发生,致使凝固前沿产生裂纹。

柱状晶区“切口效应”:凝固前沿柱状晶生长的根部,相当于一个“切口”,产生应力集中而导致裂纹。

硫化物脆性:硫化物沿晶界分布形成所谓Ⅱ类硫化物,引起晶间脆性,成为裂纹优先扩展的地方。这是已凝固坯壳产生裂纹的原因。

质点沉淀理论:铸坯在冷却过程中,AlN、Nb(C, N)等质点在奥氏体晶界沉淀,增加了晶界脆性,加强了裂纹的敏感性。这是铸坯产生裂纹的重要原因。

### 5 影响铸坯内裂的因素

#### 5.1 铸坯成分对铸坯内部裂纹的影响分析

##### 5.1.1 Mn/S 比对钢的临界应变值的影响

任何材料在外力作用下,一旦这种力达到或超过

材料的强度极限或应变极限,便会使材料的致密性、连续性发生变化,造成材料安全性降低或失效。材料的强度极限或应变极限主要取决于材料的自身特性。在钢水连铸生产中,为了确定和得到钢的临界应变值,许多学者通过不同的方法,对不同成分的钢种进行了临界应变值的测定。测定结果虽有差异,但总体上已总结出以下规律:(1)普通钢的临界应变值基本上随含碳量增加逐渐降低;(2)随钢中硫含量的增加,或 Mn/S 比的降低,钢的临界应变值急剧降低;(3)随钢的变形应变速率的增大,钢的临界应变值降低。

图3为钢的成分、Mn/S 比与钢的临界应变值的关系。由图看出,当钢的碳当量在 0.15%~0.20%, Mn/S 比在 10~25 时,钢的临界应变值约为 0.5%。

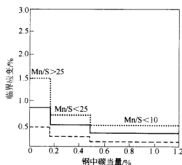


图3 钢的临界应变与钢的成分的关系

通常在连铸机设计和铸坯应力、应变计算时,一般取钢的临界应变值为 0.5%。由于钢种已定,钢的成分已基本确定(即钢中 C、Si、Mn、P、S 等成分基本确定)。为了提高钢的临界应变值,应重点从提高钢的 Mn/S 比方面做工作。钢中硫含量增加,钢水凝固过程中容易同 Fe 形成低熔点 FeS,它以Ⅱ类硫化物形式分布于晶界处,引起晶界脆性,降低了钢的临界应变值,导致钢的强度、延性降低,造成铸坯开裂。由于炼钢原料的不稳定,特别是加入的废钢成分无法控制,和新建的 LF 对普通的 Q235 钢不处理,钢水中的硫含量较高基本上都在 0.025% 以上, Mn/S  $\approx 15$  和 Mn/Si  $\approx 2.5$  占很大比例。但从生产实践上看内裂发生的概率与硫的影响不显著。可认为,当硫控制在国标范围内,对内裂的影响较小。

##### 5.1.2 碳含量的影响

在发生铸坯内裂的 Q235 钢中碳含量基本都在 0.10%~0.17%,钢水在结晶器弯月面区形成的初生坯壳在固相线温度以下 25~50℃ 时发生包晶反应( $\delta + \gamma$ ),相变引起的体积收缩使铸坯局部传热不均匀和凝固不均匀,形成凹陷,凹陷部位冷却和凝固速度比其他部位慢,结晶组织粗大,裂纹敏感性高,坯壳出结晶器后受到外部二冷水的喷淋冷却收缩和内部未结晶钢

液的热膨胀的作用,在凹陷的薄弱处造成应力集中,从而产生内裂。统计 202 炉,铸坯凹陷产生内裂占 32

表 2 碳与内裂发生率的关系

[C]/%	0.09	0.10~0.12	0.13~0.15	0.16~0.22	总 计
内裂炉数/炉	2	21	7	2	32
统计炉数/炉	18	61	79	44	202
内裂发生率/%	11.11	34.43	10.13	4.55	15.84

## 5.2 保护渣的影响

试生产前期使用的保护渣消耗量偏低(吨钢约 0.3 kg),液渣层薄(4~6 mm),使用过程中易结块,烟气大,漏钢多。经过多次试验后采用吨钢耗约 0.6 kg 的保护渣,液渣厚度稳定在 7~12 mm,此时铸坯凹陷引起内裂大大降低了。生产实践表明,保护渣是影响铸坯内裂的一个重要因素。

## 5.3 浇铸条件的影响

### 5.3.1 过热度的影响

中间罐的钢水过热度越高,结晶器内产生的坯壳越薄,承受应力的能力越差,坯壳薄易产生凹陷引起内裂。资料表明,钢水过热度提高 10℃,结晶器内坯壳厚度减薄约 2 mm。浇铸 Q235 的中间罐温度为 1525~1555℃,正常拉速 1.8~2.5 m/min,但由于钢水中双熔铝等金属氧化物对钢水的流动性有很大影响,钢水温度超标现象仍时有发生,当中间罐钢水温度超过

1550℃时,铸坯出现凹陷引起内裂的概率大增。在保证钢水流动性前提下,中间罐的钢水的过热度越低,铸坯凹陷引起内裂的概率越小。

### 5.3.2 拉速的影响

拉速与过热度有很大的关系。过热度小,拉速高;过热度大,拉速低。在同一过热度下,拉速越高,在结晶器内生成的坯壳越薄,不均匀性越重。拉速越低,铸坯在冷却区所受的冷却强度越大,铸坯也易发生凹陷引起内裂。在我厂的生产条件下,Q235 钢拉速控制在 1.9~2.5 m/min 较为合适。拉速还与冶炼的钢种有很大关系。

### 5.3.3 冷却制度的影响

受传统习惯的影响,连铸生产过程中,采用较大的冷却水量(Q235 钢的比水量在 2.5~3.0 L/kg 之间)来抑制漏钢。实际上较强的冷却强度有时加重铸坯的凹陷产生内裂。对冷却制度进行优化,采用逐级弱冷,使铸坯回温梯度均匀,调整后铸坯质量大为改善。具体对比如表 3 所示。

表 3 5 号铸机冷却制度优化前后对比

位 置	调 整 前			调 整 后		
	喷嘴型号	喷嘴数/个	比水量/L·kg <sup>-1</sup>	喷嘴型号	喷嘴数/个	比水量/L·kg <sup>-1</sup>
足辊段	8065	20	2.5	5965	16	1.4
二冷Ⅰ段	7465	16		5060	52	
	5960	36				
二冷Ⅱ段	4565	36		4065	36	

冷却制度对铸坯的拉速影响很大,并直接影响铸坯的内部裂纹的产生。铸坯内部裂纹不仅与冷却强度有关,还与铸坯冷却位置有很大关系。

## 5.4 工艺操作的影响

### 5.4.1 保护渣加入方式

向结晶器内推入保护渣不能均匀覆盖钢液面或未及时加入保护渣,均造成液渣不能均匀进入气隙起到润滑作用,影响均匀传热。在正常浇铸的情况下,应禁止用钢条搅动结晶器液面,结晶器壁轻微结渣圈时,应避免扰动。

### 5.4.2 液面控制不稳

生产中存在两种情况,一是钢水即将浇铸完毕,钢包操作工习惯开大钢包水口注流冲击中间罐液面,二是塞棒失控或其他设备故障引进结晶器液面波动,影响保护渣的润滑作用和卷渣,进而影响铸坯质量。液面控制不稳,钢水中央杂物是引起铸坯内裂的主要原因之一。

### 5.4.3 水口不对中

中间罐修砌时上水口座砖偏移或中间罐对不正,都会导致下水口无法对中,浇钢过程中钢流中心偏移,冲刷坯壳,影响铸坯质量。

#### 5.4.4 浸入式水口插入深度不合适

浸入式水口插入过浅,引起结晶器内钢液面波动,保护渣难以覆盖钢水液面,使钢水二次氧化严重,铸坯表面出现大量皮下气孔。插入过深时,液面温度过低,钢液面易结壳,保护渣效果差。目前生产浸入式水口插入深度控制在 8~15 mm,铸坯质量较好。

### 6 采取的措施

(1) 控制[C]、[S]、[P]的含量。尽量使[C]大于 0.17%, [S]、[P]控制在 0.035% 以下。

(2) 降低钢水的过热度。中间罐温度控制在 1525~1550℃ 范围内,实现低过热度浇铸。

(3) 严格执行结晶器的使用、维护、管理有关规定,保证结晶器良好状态。

(4) 选择熔点和黏度与钢种、断面相匹配的保护渣,保证结晶器液渣层在 7~12 mm。

(5) 规范生产操作。严禁加大钢包注流冲击中间罐液面,保持结晶器液面稳定,浸入式水口插入深度控

制在 8~12 mm,良好的对中,正确的保护渣加入,减少人为因素造成铸坯内裂。

(6) 适当的冷却制度。通过上述措施,铸坯凹陷大大降低,内裂基本消除,铸坯质量明显改善。

### 7 结论

造成铸坯内裂的因素很多,在保证设备正常的条件下,不但要考虑钢种的成分,保护渣的质量等,还要考虑冷却强度对铸坯凝固结构的影响,降低钢水的过热度,规范操作,改善铸坯质量。

### 参考文献

- 1 蔡开科. 连续铸钢. 北京:冶金工业出版社, 1991
- 2 陆定贤. 小断面铸坯表面凹陷、内裂原因分析及采取的措施. 连铸, 2006, (1): 25~27
- 3 刘明华. 连铸坯表面凹陷和纵裂分析. 炼钢, 2000, 16(6): 5~56
- 4 张学田. 矩形坯表面凹陷分析及措施. 河南冶金, 2004, 12(1): 41~43

# 消失模铸造充型过程的计算机数值模拟

杨万良 李京社 付建勋 韩丽敏

符坚 程爱民

(北京大学)

(新兴铸管桃江公司)

**摘要:** 介绍了消失模铸造充型过程的计算机数值模拟的有关内容,包括消失模铸造的充型特征,消失模充型过程的物理模型、数学模型及数值求解。

**关键词:** 消失模铸造 充型过程 数值模拟

## Numerical Simulation by Computer for Expendable Pattern Casting Process

Yang Wanliang Li Jingshe Fu Jianxun Han Limin

(University of Science and Technology Beijing)

Fu Jian Cheng Aimin

(Xinxing Pipemaking Taojiang Limited Responsibility Corporation)

**Abstract:** This paper introduces the related content of the computer numerical simulation in EPC process, which includes: the characteristics of mold filling process, the physical model, mathematical model and its numerical requesting (solution method).

**Keywords:** expendable pattern casting(EPC) mold filling process numerical simulation

## 1 引言

消失模铸造(又名实型铸造、气化模铸造)由美国人 H. F. Shroyer 于 1956 年发明,1958 年以专利形式公诸于世。消失模铸造是用泡沫模型代替金属或木模,造型后模样不取出,呈实体型腔,即一个与铸件形状完全相似的泡沫模型保留在铸型内,形成“实型”铸型,而不是传统砂型的“空腔”铸型,在浇金属液时,泡沫模型在高温金属液体作用下不断分解气化,产生金属——模型的置换过程,而不像传统“空型”铸造是一个金属液体的充填过程;最终模样气化得到铸件。自 1962 年用于工业生产以来获得了很快发展,高度机械化、全自动化消失模铸造生产线陆续建成并投产,充分体现了这一新工艺的优越性。80 年代初始,由于各门学科的相互渗透,有关新技术和新材料的相继出现,诞生了采用泡沫塑料(EPS)模结合抽真空和干砂技术的第三代造型法,这是消失模铸造技术的新突破。这种(新)消失模铸造法已为当今同行统称为消失模铸造(EPS 法)。真空消失模铸造具有生产效率高、铸件尺寸精度高、质量好、减轻了劳动强度、改善了作业环境等优点,被国际铸造界誉为“21 世纪的铸造新技术”、“铸造的

绿色工程”。EPC 法在我国的广泛应用和快速发展是在 20 世纪 90 年代中后期。真空消失模铸造的合金材料主要是铝合金、铸铁和铸钢。

## 2 消失模铸造中金属液的充型特征特性

消失模中金属液的充型特性不同于普通在砂型铸造。消失模铸造是在抽真空形成负压的条件下浇注的。浇注中铸件的各种缺陷的形成均与充型过程中液态金属前沿与气化模的作用有关。液态金属充型时,影响金属液充型特性的因素主要有充型过程的质量传输、浇注系统、真空度等。

### 2.1 充型时的质量传输

消失模铸造中的质量传输现象主要是气化模材料的热解方式、气化热解产物的种类和数量、热解产物在型腔、涂料层和干砂中的传输。模样材料发气量和发气速度是影响质量传输的重要因素。EPS 是应用最广的消失模材料。EPS 约在 75℃ 时开始软化,164℃ 时开始熔融成液体,316℃ 时开始气化,在真空或缺氧情况下,576℃ 开始裂解。图 1 为气化模在金属液作用下的状态示意图。

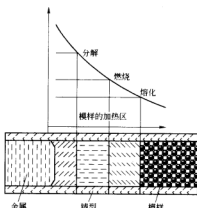


图1 气化模在金属液作用下状态示意图

消失模充型时热解产物的传质模型如图2所示。在金属—模样界面处,模样在金属液的热作用下,热解为气态产物和液态产物。这些热解产物必须排出铸型,使金属—模样界面处金属液流动的反压力降低,金属液的充填才能继续进行。最初产生的液态产物沿涂料表面不连续分布,导致在金属—模样界面前沿的涂料表面上形成不连续的临时暴露的界面,同时,EPS模样不均匀地发生软化、熔化、气化裂解等一系列变化,致使在金属—模样界面前沿形成某些穿过模样直达涂料表面的“指形”小孔,它为模样气态产物排出铸型提供了附加通道,空气和气态热解产物通过涂料表面上不连续的未被液态产物覆盖的界面排向周围的干砂。随后,液态产物迅速形成覆盖涂料表面的连续薄层。在此之后,空气和气态热解产物不能再通过涂层从型腔中排出。

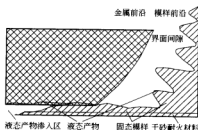


图2 热解产物传质模型图

## 2.2 浇注系统的影响

在EPS充型过程中,金属液流动前沿基本上是以内浇口为中心,呈放射圆弧形,在三维方向向前推进。图3为顶注、侧注、底注三种浇注系统下铸铁件的充填形态图。可见在不同浇注系统条件下,铸件的充填形

态略有不同,采用实心直浇道的阶梯式浇注系统时,金属液一般先流进上层内浇道,以此内浇道为起点,呈圆弧状在三维方向向前充填,而在垂直方向上充填较快,与顶注相似。紧接着下层内浇口也开始进入铁液,其充填形态与底注相似。上下两股金属液流在中部汇合,一起向上充填。而采用空心直浇道时,金属液先进入下层内浇道,然后进入上层内浇道。内浇道的位置和数量及模样装配后的位置也影响流动形态。对于多内浇道的浇注系统的充型顺序,与内浇道的位置、数量等不同而不尽相同。

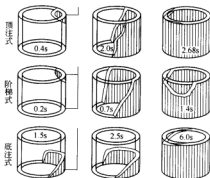


图3 消失模三种系统下充型形态图

## 2.3 真空度的影响

消失模铸造是在抽真空条件下浇注的。在浇注时负压往往容易产生附壁效应,即沿型壁的金属液受负压的牵引而超前运行金属液从内浇道进入后,呈放射弧形逐层向前推进,最后充满离内浇道最远处。真空度越大,涂层透性越好,附壁效应越明显。砂箱内保持负压对铁水充型有利,但负压过高,铁液充型过快,易产生气孔缺陷。

## 3 消失模充型过程的物理模型和数学模型

### 3.1 消失模浇注过程的物理模型

消失模充型过程是个复杂的物理化学变化过程。一方面,金属液同EPS模型发生热交换,使EPS发生软化、熔化、气化裂解等一系列变化,金属液沿金属—模样间的空气通道向前浇注,产生的气体通过涂层随抽气系统平稳排出模型,该过程可认为是金属液同模型介质传热、传质的过程(考虑充型在抽真空下,气体传质的过程可忽略);另一方面,金属液的充型过程对EPS模型、涂层、砂型等产生力的冲刷,金属液、模型、涂层、砂型和真空形成的压差构成力系,充型过程的正常进行(无塌箱等)时,消失模充型的过程可认为是热场、力场的耦合。

从热的传递方式来看有三种方式:传导、对流以及辐射。在金属液向消失模型传热过程中,环境温度分布要随时间变化,从传热的方式看,这一传热过程是按传导、对流、辐射三种方式综合进行的,显然就工业过程而言对流、辐射主要发生在边界上,如将其忽略,这一过程基本上可以看成是一个不稳定的导热过程(其误差可以通过改变介质系数进行修正),因此其数学模型可以根据不稳定导热偏微分方程而建立。

此外,影响不稳定导热的因素很多,若把所有复杂因素都考虑进去是不现实的,同时也是不可能的。为使实际问题与该模型相一致,须对模型做合理简化和假设,一般做如下基本假设:

(1) 不考虑液相间的流动。对于大型件,液相的对流作用是不可避免的,这时内部对流引起的传热可以适当放大流体的热传导率进行补偿。从某种程度说,这个假设对中小型铸件及薄壁件是合适的,传热过程可只考虑传导热。

动量方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + g_x + \gamma \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + g_y + \gamma \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + g_z + \gamma \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

体积函数方程:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + u \frac{\partial F}{\partial x} + v \frac{\partial F}{\partial y} + w \frac{\partial F}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

能量方程:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{\lambda}{c} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( \frac{\lambda}{c} \right) \frac{\partial T}{\partial y} \right] + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left[ \left( \frac{\lambda}{c} \right) \frac{\partial T}{\partial z} \right] \quad (4)$$

式中  $u, v, w$ —— $x, y, z$  方向的时均速度;

$\rho$ ——液体密度;

$p$ ——时均压力;

$g_x, g_y, g_z$ —— $x, y, z$  方向重力加速度分量;

$\gamma$ ——运动黏度;

$F$ ——液相体积分数;

$T$ ——液体温度;

$c$ ——比热;

$\lambda$ ——导热系数。

铸件凝固过程中存在四个相:液相、液固相、固液相、固相。凝固过程是个动力学过程,该过程存在热量、质量和动量传输即“三传”。铸件的凝固过程可以认为是一个不稳定的导热过程。其数学模型为:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \frac{Q}{\rho c} \quad (5)$$

式中  $T$ ——温度;

$c$ ——比热;

$\rho$ ——液相和固相的平均密度;

$Q$ ——潜热释放量;

(2) 不考虑合金的过冷。假定铸件凝固是从给出的液相线温度开始,固相线温度结束。

### 3.2 消失模浇注过程的数学模型

当建立起物理模型后,为了实现计算机数值模拟,必须导出能解决实际问题的数值模型,及其它相关的一些因素,包括边界条件、初始条件及数值求解方法。

目前铸造充型过程流场数值模拟常采用 SOLA-VOF 方法。SOLA-VOF 方法在用 SOLA 方法计算压力场和速度场的基础上,用 VOF 方法求解液相体积分数  $F$  的对流通用方程,以描述空间各单元的液相体积分数的分布,并采用施主—受主 (Donor-Acceptor) 法来消除求解过程中的数值扩散,获得自由表面图像,其数学模型为:

连续性方程:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

### 3.3 初始条件、边界条件的确定

#### 3.3.1 初始条件的确定

要求解偏微分方程,必须知道某个时刻的温度场的分布,即初始时间的环境温度条件。所谓初始条件就是  $\tau=0$  时,流入物体内部的液相的温度  $T_A$ ,和与之距离无穷远的环境温度  $T_B$ 。当某一具体环境确定后,  $T_A, T_B$  应视为定值。当物体与环境开始接触后,其温度发生改变,分别为  $T'_A, T'_B$  用偏微分方程求解  $T'_A, T'_B$ ,即变化后的温度场便是数值模拟的实质。在简单的情况下,  $T_A, T_B$  的温度值可视为常数,  $T_A$  等于或略低于实测浇铸(浇注)时的液相温度,  $T_B$  定为铸型初始温度,假定此时尚未发生热传递。在复杂情况下,  $T_A, T_B$  随  $x, y, z$  而变化。

#### 3.3.2 边界条件的确定

求解偏微分方程还必须知道系统的边界条件。边界条件是指物表面与周围介质热交换的情况,在数值模拟中,常涉及的边界有:帽口同大气的边界、铸件同

铸型的边界、型芯(冷铁)同铸件的边界、铸型同地面的边界、铸型同大气的边界等。

### 3.4 不稳定导热方程的数学模型求解法

给出了初使条件和边界条件后,仍不能用计算机直接求解导热微分方程式。其原因是计算机只能处理离散化的数据。就时间而言,计算机仅对微小时间 $\Delta T$ (时间增量或时间步长)求解,就空间而言,计算机仅对某个跳跃点(节点或代表网点)进行计算。为此可用有限元的方法进行计算。

有限元法是把所涉及到的区域划分为许多小块(有限单元),对每个小块做变分计算,最后总体合成,这样便可求得所需的计算格式,使问题得以解决。

图4为球墨铸铁管消失模浇注充型过程的计算机数值模拟。

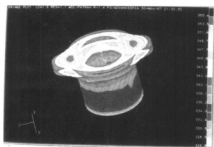


图4 球墨铸铁管消失模浇注充型过程的计算机数值模拟

## 4 结论

(1) 消失模充型过程是个复杂的物理化学变化过程。消失模充型的过程是热场、力场的耦合。经实测结果的检测,该模型与实测结果接近。

(2) 消失模充型过程, EPS模型、涂料层、浇注系统、真空度等是影响金属液充型特性的主要因素。浇注中铸件的各种缺陷的形成均与充型过程中液态金属前沿与气化模的作用有关。

(3) 消失模浇注时真空负压是产生附壁效应的原因,真空度越大,涂层透性越好,附壁效应越明显。模型内保持负压对充型有利,但负压过高,充型过快,易产生气孔缺陷。

## 参考文献

- 1 朱先勇,等.球墨铸铁模具的消失模制造技术及发展动态.铸造,2006,55(2):108~111
- 2 黄乃瑜.对我国消失模铸造技术进一步发展的若干建议.铸造技术,2003,23(5):265~266
- 3 陈立亮,等.气化模铸造充填过程三维数值模拟.铸造,1995,(11):17~20
- 4 常庆明,等.铝合金消失模充型过程的流场及温度场数值模拟.中国机械工程学报,1997,32(3):107~112
- 5 Lee H S. Gating of full mold castings with unbonded sand molds. AFS Casting Metals Research Journal, 1973, 9: 112~116
- 6 Gurdogan, Huang A. Kavhu A. Mold-filling analysis for ductile iron lost foam castings. AFS Transactions, 1996, 104: 451~459

# 高强度低合金钢中夹杂物行为研究

郭玉明 许中波 王海涛

(北京科技大学)

**摘要:**通过对钢水精炼及浇铸全流程跟踪取样,对高强度低合金钢 Q345 钢中非金属夹杂物的来源、大小、数量、成分和形态等因素进行了分析。结果表明:钢水的洁净度较高,LF 精炼取得预期效果;中间包内夹杂物上浮效果较好;对钢水从钢包至中间包转移过程的保护不理想,存在钢水的二次氧化;应改善结晶器中夹杂物的上浮效果及保护渣的吸附夹杂物的能力。

**关键词:** 高强度低合金钢 非金属夹杂物 LF 精炼 二次氧化

## Research on Behavior of Inclusion in High Strength Low Alloy Steel

Guo Yuming Xu Zhongbo Wang Haitao

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Samples were taken during Q345 steel refining and casting, and the source, size, number, and composition of the non-metallic inclusions were analyzed by SEM-EDX. The results show: most of the inclusions in the steel after LF refining were small and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , so the cleanliness of the steel after LF refining is good; The inclusions number and size were reduced in tundish, and the effect of inclusions' floating in tundish is good; The protection for the molten steel from ladle to tundish is not good enough, so that the molten steel has been reoxidized; Suggests were given to improve the effect of the inclusions' floating in mould and the absorbability of the flux.

**Keywords:** high strength low alloy steel non-metallic inclusions ladle furnace (LF) refining reoxidation

## 1 引言

高强度低合金钢是常用的工程结构用钢,广泛应用于桥梁、建筑、船舶、车辆等各种工程构件中,这类钢是在碳素钢的基础上通过加入少量合金元素以使其在热轧或热处理状态下除具有高的强度外,还具有韧性、焊接性能、成形性能、耐腐蚀性能等综合性能良好的特征。

国内某钢厂生产的高强度低合金船板钢 Q345 钢出现了夹杂物超标及冲击韧性下降等缺陷。为了解决上述问题,有必要弄清楚该钢种不同工艺阶段钢的洁净度水平,找出工艺操作技术方面存在的不足,针对性地提出控制对策。钢水的洁净度主要受非金属夹杂物的影响。由于生产过程中环境及工艺自身的影响,钢中非金属夹杂物的存在是不可避免的。因此应减少钢水中非金属夹杂物或是改变它的形态、成分,使其具有高的洁净度,以保证钢的质量,从而满足用户的要求。为此,对 Q345 钢不同工艺阶段钢中非金属夹杂物的种类、数量和形貌变化规律进行了分析研究。

## 2 研究方法

### 2.1 生产工艺

Q345 钢生产工艺流程为:转炉 (BOF) → LF 精炼 → 连铸 (CC) → 热轧 (HR), 其中钢水在 LF 精炼时,先后进行吹氩搅拌、通电化渣、加铝粒、钙处理等工艺处理,然后运送至中间包经连铸浇铸成板材。

### 2.2 取样方法

- (1) 转炉炼钢结束后取样。
- (2) LF 精炼过程取样,包括加入铝粒后、钙处理后的钢水样。
- (3) 中间包取样。钢包开浇 4 min 后取钢水试样,当本炉钢水浇铸到总量 1/2 时取钢水样,中间包浇铸后期再取钢水样。钢水试样的取样位置在浸入式水口上方 200 mm 处。
- (4) 铸坯取样,在每炉第三块板坯头部取样。



## 2.3 分析方法

钢水试样用线切割成  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  的金相试样,然后经过粗磨、细磨和抛光三道工序制成能在电子显微镜下观察的金相试样。

夹杂物的数量用普通光学显微镜观测;形貌、尺寸以及化学组成分析分别用英国剑桥 Cambridge-250MK3 型扫描电镜 (SEM) 进行,首先用扫描电镜对夹杂物的形貌进行观察并拍照(分辨率:6 nm,放大倍数:  $\times 20 \sim \times 300000$ ),然后用电子探针 (EDAX) 对夹杂物成分进行定量分析。

钢水中夹杂物含量(指钢中各种夹杂物的多少程度)的计算公式为<sup>[1]</sup>:

$$I = \frac{\sum (S_i n_i)}{N \pi^2 B^2 D^2 / 16}$$

式中  $I$ ——单位面积上直径相当于  $B$  的夹杂的个数,个/ $\text{mm}^2$ ;

$B$ ——夹杂当量直径,本计算中  $B = 7.5\text{ }\mu\text{m}$ ;

$n_i$ ——各级夹杂个数;

$D$ ——视场直径,  $640 \times$  时,  $D = 300\text{ }\mu\text{m}$ ;

$N$ ——视场数,本计算中为 60;

$S_i$ ——不同级别夹杂的平均面积,  $\mu\text{m}^2$ 。

对于夹杂物尺寸在  $<1.25\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.25 \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.5 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ ,各级夹杂物的平均直径分别取  $1.25\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.875\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3.75\text{ }\mu\text{m}$ 、 $7.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 转炉炼钢结束后钢水中的夹杂物

转炉冶炼结束后,在出钢时向钢包内加入 Fe-Si、Fe-Mn 合金和部分铝进行脱氧和合金化。出钢完毕取金属样。

利用光学显微镜观测钢水试样中的夹杂物的数量及形态,在所观测的 60 个视野中,发现钢水中含有多数大型夹杂物(直径大于  $100\text{ }\mu\text{m}$ ),最大的直径在  $200\text{ }\mu\text{m}$  以上。夹杂物形貌多种多样。此时钢水的洁净度较差,夹杂物浓度达到了  $87.8\text{ 个}/\text{mm}^2$ 。

通过扫描电镜和电子探针对所观测到的 31 个夹杂物成分进行定量分析可知:该阶段钢水中的夹杂物主要有以下 3 类:

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$  夹杂物。这类夹杂物占 22.6%,直径通常大于  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,三个夹杂物直径在  $100\text{ }\mu\text{m}$  以上。对其中一个夹杂物做了能谱分析,发现此类夹杂物中含 Al、Si、Ca 和 Mg 等成分,与炉渣的成分基本一致,可判断这些夹杂物是在转炉出钢时卷入钢水中未得及上浮的炉渣。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$  夹杂物。这类夹杂物占

35.5%,大都呈球形,直径通常小于  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,大部分都是硅、锰、铝脱氧的产物,这类夹杂物数量较多。夹杂物中  $\text{SiO}_2$  成分比重较高。

(3) 纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物。这类夹杂物占 32.3%,形状大都为三角形和矩形。是转炉出钢时铝脱氧的产物。

转炉出钢过程中向钢中加入合成渣、Si-Mn 合金以及铝,由于钢中溶解氧很高,部分 Si-Mn 被氧化形成夹杂物滞留在钢中,形成  $\text{SiO}_2$  和  $\text{MnO}$  夹杂,铝脱氧生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。大部分夹杂物以  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$  复合夹杂物的形式存在于钢中。在钢液随后的加入铝粒及钙处理过程中这种复合夹杂物将转变为氧势很低的  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 。

### 3.2 加铝粒后的夹杂物

LF 精炼化渣后,由于钢一流进行了充分接触。对钢水进行了脱硫,钢中氧含量有所增高;另外为了保证钢液中一定的酸溶铝含量,在渣面加入铝粒对钢液进行脱氧。

加入铝粒之后,钢水的洁净度有显著提高,夹杂物浓度为  $9.33\text{ 个}/\text{mm}^2$ ,且没有发现直径大于  $20\text{ }\mu\text{m}$  的大型夹杂物。说明加铝粒之后脱氧效果及夹杂物上浮效果较好。

通过扫描电镜和电子探针观测到的 42 个夹杂物成分进行分析,发现该阶段夹杂物主要有以下几种:

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO(CaS)}$  夹杂物。在加入铝粒之前,钢水中有较多的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaS-SiO}_2$  夹杂物,在加入铝粒后大部分  $\text{SiO}_2$  消失,转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO(CaS)}$  系夹杂物(大部分夹杂物都是  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  二元夹杂,小部分含有 CaS,且含量很低),夹杂物中 Ca 含量变化不大。此类夹杂物占观测到夹杂物的 88.1%。呈球形,直径较小。

(2) 纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物。铝脱氧的产物。数量较少,仅发现两例,呈矩形。

(3) 其他还发现极个别的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  夹杂物,是由于加入的铝粒未在钢液中均匀分布所致。随着钢水吹氩搅拌和钙处理的进行,会逐渐转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 。

### 3.3 LF 钙处理后钢水中的夹杂物

喂钙丝的目的不在于脱氧、脱硫,而是为了改变钢中的氧化物与硫化物的形态。炉外喂钙丝可将有害的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物转变为害处较少的铝酸钙,这种夹杂物在炼钢温度下呈液态,可以迅速浮出钢水进入渣中而部分残留在钢中的则呈细小球状夹杂物,热加工时不会变形<sup>[2]</sup>。因此,喂钙丝可以避免水口堵塞,改善浇铸性能,大大提高铸坯的质量及产量。钙丝的成分主要是 Ca 和 Si。

钢水在进行钙处理后,钢水洁净度大为提高,夹杂物浓度为  $3.23$  个/ $\text{mm}^2$ ,且所制得的试样中没有发现直径大于  $30\ \mu\text{m}$  的非金属夹杂物。

对 37 个夹杂物成分进行分析,发现钙处理后的钢水中夹杂物主要存在以下三类:

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO 夹杂物。钢水中很少存在高熔点的纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,大部分夹杂物都变为球形的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO 或  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-CaS 夹杂,如图 1 所示。此类夹杂物占 75.7%。喂钙丝后夹杂物中 CaO 含量略有增加,如图 2 所示。经计算,铝酸钙中钙铝比  $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$  在  $1.17 \sim 1.86$  之间,在随后的软吹氩中,夹杂物继续和钢液发生反应,达到平衡。可确定钙处理后的夹杂物为  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  类型,有较低的熔点和较小的密度,有利于夹杂物的上浮去除。

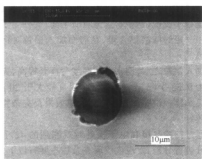


图 1 钢水钙处理后的夹杂物

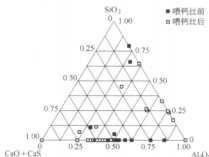


图 2 钙处理后夹杂物的成分变化

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO- $\text{SiO}_2$  夹杂物。此类夹杂物数量不多,仅占 8.1%。

(3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO- $\text{SiO}_2$ -MnO 夹杂物。此类夹杂物占 10.8%,夹杂物中 Mn 的含量在 20%~40% 之间,直径通常在  $20\ \mu\text{m}$  以上,故推测该种夹杂物是二次氧化的产物。

### 3.4 中间包中的非金属夹杂物

通过对中间包冶炼初期、中期(稳定浇铸期间)、后

期的钢水取样分析,发现中间包钢水的洁净度较 LF 精炼时期更为“干净”。尤其在稳定浇铸期间,夹杂物浓度仅  $3.11$  个/ $\text{mm}^2$ ,且 90% 左右的夹杂物都是直径小于  $10\ \mu\text{m}$  的球形夹杂物。

在中间包冶炼初期和后期取的钢水样中,发现多个直径大于  $50\ \mu\text{m}$  的夹杂物。这两个阶段夹杂物浓度也较高,分别为  $7.37$  个/ $\text{mm}^2$  和  $12.18$  个/ $\text{mm}^2$ 。通过电子探针分析,此类夹杂物中富含 Si、Mn 和 Al,铝镇静钢中含 Si、Mn 较多的夹杂物多为二次氧化产物。所以可以推断,钢水在钢包向中间包转移时,钢水没有得到充分的保护,出现了二次氧化。在中间包冶炼中期,并没有发现含 Si、Mn 的大型夹杂,说明此类夹杂物大多在中间包稳定浇铸期间上浮去除了,中间包的上浮夹杂物冶金效果较好。

### 3.5 铸坯中的夹杂物

在光学显微镜下观测,发现连铸坯中夹杂物浓度较低,所取 11 个试样中平均为  $5.54$  个/ $\text{mm}^2$ ,通过扫描电镜和电子探针观测到 101 个夹杂物进行成分分析,发现这些夹杂物主要有三种:

(1) CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物。这类夹杂物所占观测到夹杂物的 20.8%,球形,其中多个夹杂物的直径大于  $50\ \mu\text{m}$ 。

这些大型夹杂物均出现在距离内弧的  $1/4$  厚度附近。因为在中间包内没有发现类似的夹杂,故推测此类夹杂物是在钢水凝固阶段生成的。考虑到夹杂物中没有 Si、Mn 成分,可基本排除二次氧化的可能性,故推测是由于拉速过快等工艺原因导致结晶器卷渣,留在钢液中未来得及上浮形成的夹杂物。

大型的 CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物在加热工不变形,破坏了钢的连续性和致密性,对钢材的疲劳性能及韧性危害很大。应改善结晶器中夹杂物的上浮效果及保护渣的吸附能力。

(2) CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaS(MnS)夹杂物。这类夹杂物在铸坯中被发现的最多,球形,约占夹杂物总数的 55.3%,这类夹杂物的核心为铝酸钙,周边外裹一层 CaS 或 MnS,或两者皆有。

(3) MnO-MnS 夹杂物。这些夹杂物数量较少,占总数的 16.2%,直径通常小于  $10\ \mu\text{m}$ 。铸坯中的硫化物与精炼时钢水中的硫化物相比,硫含量明显增多,是钢水在凝固过程中析出的,当钙没有与硫结合形成硫化钙时存在此类夹杂。当钢中此类夹杂物较多时,热轧过程中硫化锰沿纵向变形拉长,对钢的横向性能影响较大<sup>[3]</sup>。

### 4 结论

(1) 钢水的洁净度的变化:炼钢结束时  $87.8$  个/ $\text{mm}^2$ ,LF 炉加铝粒后降为  $9.33$  个/ $\text{mm}^2$ ,LF 炉喂钙丝

后 3.23 个/ $\text{mm}^2$ , 中间包浇铸初期 7.37 个/ $\text{mm}^2$ , 中间包稳定浇铸时 3.11 个/ $\text{mm}^2$ , 中间包后期 12.18 个/ $\text{mm}^2$ , 连铸坯中 5.54 个/ $\text{mm}^2$ , 说明 LF 精炼效果较好, 钙处理、吹氩都取得了预期的效果; 中间包的夹杂物上浮效果较好。

(2) 转炉出钢后钢中含有的夹杂物尺寸较大, 甚至发现 3 个夹杂物的直径在 100  $\mu\text{m}$  以上, 这类夹杂物大都含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  等成分, 可确定是钢水在转炉出钢冲击钢包底部时, 被卷入钢液中的外来夹杂物。

(3) 对钢水从钢包至中间包转移过程的保护不理想, 存在钢水的二次氧化现象。中间包在稳定浇铸期间夹杂物上浮效果较好。

(4) 铸坯中发现许多直径大于 50  $\mu\text{m}$  的大型  $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂, 均在距离内弧的 1/4 厚度附近发现。推测是由于拉速过快等工艺原因导致结晶器卷渣, 留在钢液中未来得及上浮形成的夹杂。因此, 应改善结晶器中夹杂物的上浮效果及保护渣的吸附能力。

### 参考文献

- 1 胡勤东, 蔡开科. 高拉速小方坯铸坯中夹杂物分析. 山东冶金, 2000, 22(5): 45-47
- 2 曲英. 炼钢学原理(第2版). 北京: 冶金工业出版社, 1994: 220-229
- 3 宁政, 付继成, 郑建华. 喂  $\text{CaSi}$  线对钢中夹杂物变性的分析研究. 见: 2005 中国钢铁年会论文集, 北京: 冶金工业出版社, 2005: 246-248

# 连铸板坯低碳铝镇静钢清洁度的研究

任翠英 张家泉

(北京科技大学)

韩乃川 洪建国 范建东 陈志平 刘友荣

(宝钢集团上海梅山有限公司)

**摘 要:** 针对某厂典型钢种低碳铝镇静钢 SPHC, 采用示踪剂追踪、系统取样及综合分析的方法, 对生产过程中各环节钢水清洁度的变化进行了取样分析, 找出了现行生产条件下影响钢水清洁度的主要因素, 并指出了当前生产流程下进一步改善钢水清洁度的措施。

**关键词:** 连铸板坯 低碳铝镇静钢 清洁度

## Research on the Cleanliness of Cast Slabs of LCAK Steel

Ren Cuiying Zhang Jiaquan

(University of Science and Technology Beijing)

Han Naichuan Hong Jianguo Fan Jiandong Chen Zhiping Liu Yourong

(Baosteel Group Meishan Ltd. Co.)

**Abstract:** In this paper, the cleanliness of LCAK steel under continuous casting has been studied by rare earth tracing and sampling step by step along the production routine. Main factors related to the level of steel cleanliness have been analyzed, and some reasonable proposals to improve the cleanliness of the final slabs under present conditions have been brought out accordingly.

**Keywords:** continuously cast slab LCAK steel cleanliness

## 1 引言

夹杂与裂纹一直是连铸生产中铸坯质量的常见问题, 其中钢中夹杂物的产生可能涉及钢的整个生产工艺流程。钢中的大尺度非金属夹杂物往往对产品质量带来极大的危害, 在炼钢与连铸环节应该加以严格控制。为了解国内某钢厂所生产的典型钢种低碳铝镇静钢 SPHC 铸坯洁净度水平及其主要影响因素, 特开展本项研究。针对该钢厂 LD—吹氩站—LF—CC 工艺生产低碳铝镇静钢过程, 采用示踪剂追踪和系统取样、综合分析的方法, 对各工序钢水清洁度水平的变化进行了研究, 找出了现行生产条件下影响钢水清洁度的

主要因素, 并为进一步控制夹杂物提高钢水清洁度水平提供有效的依据。

## 2 工艺条件及试验方法

### 2.1 生产工艺流程

某厂低碳铝镇静钢连铸板坯生产工艺流程如图 1 所示。该厂现有公称容量为 150 t 转炉 2 座, 采用挡渣帽与挡渣塞双联方式挡渣出钢; 中间包容量 40 t, 单流, 采用上挡墙结构, 内衬为镁质涂料, 液面用碱性覆盖剂进行保护浇铸; 采用铝碳质整体塞棒控制钢流, 并



图 1 某厂低碳铝镇静钢连铸板坯生产工艺流程

且塞棒吹氩防止水口结瘤;钢包到中间包采用长水口保护浇铸,中间包至结晶器用铝碳质外装浸入式水口,可快速更换,带有盲板装置防止溢钢,接缝处用氩封保护;铸机为带较长垂直段(2.88米)的直弧形连铸机,单机单流。

本试验过程中,铸坯平均拉速为1.56 m/min(最大速度1.72 m/min;最小速度1.28 m/min),浇铸断面:1018 mm×210 mm。试验钢种:SPHC,其钢水成分及入炉铁水成分如表1所示。

表1 SPHC 钢种试验炉次终点和入炉铁水成分

炉号	钢水成分/%							铁水成分/%	
	C	Si	Mn	P	S	Al <sub>1</sub>	Al <sub>2</sub>	P	S
1054865	0.037	0.006	0.074	0.013	0.011	0.246	0.2201	0.178	0.0333
1054866	0.03	0.008	0.058	0.013	0.009	0.188	0.173	0.181	0.0278
1054867	0.045	0.008	0.062	0.012	0.013	0.217	0.1914	0.171	0.0252
2055123								0.171	0.0252
2055124	0.036	0.006	0.07	0.014	0.013	0.273	0.2198	0.176	0.0387
1054871	0.05	0.008	0.074	0.015	0.002	0.154	0.1239	0.178	0.0353
1054872	0.037	0.008	0.077	0.018	0.019	0.242	0.2192	0.176	0.025
1054873	0.04	0.006	0.078	0.014	0.023	0.222	0.1836	0.183	0.033

## 2.2 研究方法

(1) 采用示踪剂在钢包渣、中间包覆盖剂、中间包包衬中分别添加示踪剂 La、Pr、Ce,以追踪钢包渣、中间包覆盖剂和中间包衬材等对各环节钢水的污染以及对最终铸坯中夹杂物组成与含量的影响。

(2) 在一个浇次内利用自制大样取样器以及现场取样器,从钢包→精炼→中间包→连铸坯等工序各环节系统地取钢样和渣样。其中,精炼工位精炼完毕出站前取样,中间包在钢包浇钢量为总量的三分之一时取样。现场所取的小柱样作为钢包和中间包钢水的气体样,过程大样和取自铸坯的大样作为大样电解试样,金相样取自铸坯。

(3) 采用大样电解、金相、化学分析等方法对钢中大型夹杂、显微夹杂以及钢中氮、氧和常规元素含量、渣中各组分含量进行综合分析。

其中,铸坯中的取样部位与试样尺寸如图2所示。

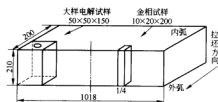


图2 连铸板坯大样和金相取样示意图

## 3 试验结果讨论

### 3.1 连铸过程总氧含量的变化

总氧含量可以间接衡量钢中非金属夹杂物的数量和钢水的清洁度情况。图3为试验过程各个炉次不同阶段总氧含量的变化情况,其中可见,经LF处理后,钢水中总氧含量维持在一个较低的水平(平均含量为0.003375%(33.75 ppm));但到中间包浇铸阶段,钢水中氧有较大幅度的增加(平均含量达到0.006863%(68.63 ppm)),而在铸坯中又有明显降低。这一现象表明,钢包到中间包保护效果以及中间包冶金效果不够理想,应引起重视;而该铸机的冶金效果还是比较明显的。

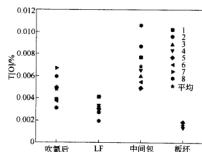


图3 试验过程各个炉次不同阶段T[O]变化

### 3.2 保护浇铸对钢水清洁度的影响

在通常情况下,液态钢水除从空气中吸氮之外,钢中的氮没有其来源,所以钢水在各个炼钢容器中,可以用氮含量的变化来反映钢水隔绝空气的状况,以此来判断浇铸过程中钢水保护浇铸效果<sup>[1]</sup>。

图4为试验过程各个炉次不同阶段钢水总氮含量的变化情况。本次试验LF结束钢水氮含量平均为0.003338% (33.38 ppm),中间包阶段钢水氮含量平均为0.003975% (39.75 ppm),其中钢水平均增氮为0.000537% (5.37 ppm),最大吸氮为0.0019% (19 ppm)。攀钢从LF站到中间包吸氮0.0015% (15 ppm)<sup>[2]</sup>,宝钢从钢包到中间包最大吸氮仅为0.0008% (8 ppm)<sup>[3]</sup>,现在国外一些先进钢厂钢包到中间包采用长水口保护浇铸钢水的吸氮量已经下降到0.00015% (1.5 ppm)水平,甚至已提出“零吸氮”的概念。因此,在该生产过程中提高并稳定钢包—中间包之间保护浇铸效果还有很大的空间。该结论同样可以从中间包钢水中总氧含量较高得到间接验证。

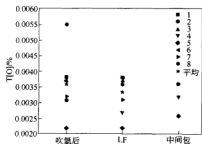


图4 试验过程各个炉次不同阶段 T[N]变化

### 3.3 浇铸过程中下渣卷渣以及耐材对钢水清洁度的影响

本试验通过在钢包渣中加入  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、中间包涂料中加入  $\text{CeO}_2$ 、中间包覆盖剂加入示踪剂  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、以及结晶器保护渣中原有的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  作为示踪剂来研究钢包、中间包、结晶器下渣和卷渣,以及中间包耐材侵蚀情况。

图5为试验炉次钢包渣中示踪剂成分的变化情况。从中可以看出有钢包渣下到中间包中,并且在浇铸过程中,中间包耐火材料有熔损。另外,通过能谱和扫描发现铸坯中含有 La、Pr、Ce、Mg 元素,说明下到中间包的钢包渣和中间包渣,以及中间包耐火材料有部分卷入到钢液中,这可能是由于中间包液面波动及换钢包时,浇铸条件不稳定引起的。结晶器渣中同时发现  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  和  $\text{CeO}_2$ ,说明前期夹杂随钢水进入结晶器并上浮。另外,铸坯中发现 Na、K、Zr 元素,其中 Na、K 元素的出现说明结晶器弯月面保护渣卷入到钢液中,这可能是由于结晶器液面波动,使得结晶器保护

渣卷入到液相穴内,来不及上浮而被凝固前沿捕捉。而 Zr 元素最大可能来自于中间包到结晶器长水口的渣线部位,说明水口在浇铸过程中有轻微熔损。

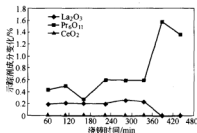


图5 试验炉次钢包渣各种示踪剂成分的变化

中间包中钢水中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量变化也反映出钢包下渣和开浇、浇铸末期的敞开浇铸对钢水清洁度的影响。从图6中可以看出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的急剧增加是和  $[\text{Al}]$  的降低密切相关的。从而可以说明:钢包更换前后,氧化性较强的钢包渣卷入中间包,造成钢液氧化;另外可能是末期敞开浇铸造成空气对钢液的氧化。

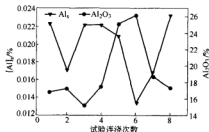


图6 中间包浇铸过程中  $[\text{Al}]$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量变化

### 3.4 非稳态浇铸对钢水清洁度影响

用于板坯大样电解试验的试样平均重量为 1.82 kg,基本满足大样电解试样的统计平均代表性要求。图7和图8分别为试验浇次铸坯大型夹杂物粒经分布图和浇铸过程不同阶段铸坯中平均大型夹杂物含量变化图。从中可见,在浇铸中期,铸坯中央夹杂物数量明显少于非稳态浇铸时期,铸坯长度方向上大型夹杂物数量变化于非稳态浇铸时期,铸坯长度方向上大型夹杂物数量变化于非稳态浇铸时期,铸坯长度方向上大型夹杂物数量变化于非稳态浇铸时期,铸坯长度方向上大型夹杂物数量变化于非稳态浇铸时期。中部非连浇处 < 中部连浇处 < 尾部 < 头部(其中分别为 3 mg/10 kg、5.11 mg/10 kg、5.67 mg/10 kg 和 8.14 mg/10 kg)。中部连浇处夹杂物的数量是铸坯正常浇铸情况下夹杂物的 1.76 倍,尾部处夹杂物的数量则高出正常浇铸情况下夹杂物的 1.82 倍,这可能与浇铸后期中间包钢水最低浇铸高度控制偏低有关。另外头部的夹杂物明显高于正常浇铸时的夹杂物。通过以上比较各个环节的夹杂物数量,可以看出钢水在浇铸过程中,非稳定浇铸是形成夹杂

物的重要因素,所以提高稳态浇铸水平是提高连铸坯洁净度的重要因素。

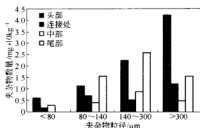


图7 试验浇铸铸坯大型夹杂物的粒径分布

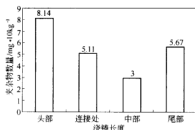


图8 试验浇铸过程中不同阶段铸坯中平均大型夹杂物的变化

### 3.5 夹杂物上浮对钢水清洁度的影响

根据该厂实际情况,利用公式<sup>[4]</sup>计算得出中间包夹杂物粒径与上浮时间和上浮速度之间的关系,如图9所示。

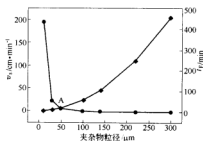


图9 中间包夹杂物粒径与上浮时间上浮速度的关系

从理论上讲大于  $52\text{ }\mu\text{m}$  的夹杂物上浮时间均小于钢水在中间包的平均停留时间  $16.21\text{ min}$ ,应该能够全部上浮至钢渣界面,但是从铸坯试样的大样电解结果来看,大于  $80\text{ }\mu\text{m}$  的夹杂物还有  $4.32\text{ mg}/10\text{ kg}$ 。其原因可能是中间包中大型夹杂物在钢液冲刷以及出口附近的漩涡流作用下,没有来得及上浮而进入结晶器,

使得实际在中间包内停留低于平均停留时间。

板坯内夹杂物的聚集与板坯拉速和钢水流冲击深度有关,拉速越大,夹杂物越不易上浮;冲击深度越深,夹杂物越不易上浮。根据冲击深度,一般设立长度为  $2\sim 3\text{ m}$  直线段,促进夹杂物上浮,以避免内弧夹杂物的聚集。从图10可以看出,当试验浇铸拉速为平均拉速  $1.56\text{ m/min}$  时,对于直径大于  $80\text{ }\mu\text{m}$  的夹杂物,计算得出流股冲击深度为  $2.55\text{ m}$ ,实际浇铸过程中铸机直立段为  $2.88\text{ m}$ ,所以铸机直立段的设置基本上是合理的。

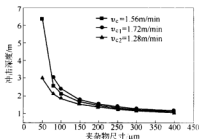


图10 不同拉速下流股冲击深度与夹杂物尺寸的关系

## 4 结论和建议

以上通过对钢厂低碳铝镇静钢 SPHC 浇铸过程的取样分析,综合表明:

(1) 试验浇铸钢包到中间包平均增氮  $0.000662\%$  ( $6.62\text{ ppm}$ ),最高达  $0.0019\%$  ( $19\text{ ppm}$ ),说明保护浇铸效果有待于进一步提高,应尽量缩短开浇和换钢包时的敞开浇铸时间。

(2) 示踪剂试验表明,钢包→中间包→结晶器的浇铸过程中均有不同程度的下渣,尤其在非稳态浇铸时下渣现象更为严重。为此,应该重视各个浇铸环节的操作,比如着力开发下渣检测技术和钢包全自动开浇技术;换包时,合理降低拉速,浇铸末期要注意控制中间包钢水的最低高度等,以此来提高非稳态浇铸时钢水的清洁度水平。

(3) 中间包冶金效果需要改善。可以考虑通过优化内部控流结构,实现中间包钢水合理流动,缩短夹杂物上浮路径,加速夹杂物碰撞,适当增加钢水平均停留时间。

## 参考文献

- Brinleyer L, Melville S D. Factor affecting cleanliness of continuously cast steel. *Ironmaking and Steelmaking*, 1995, 6(22):502~507
- 李军,程兴德,杨金成. 低碳铝镇静钢[S], [Al]的控制. 见:第十届全国炼钢学术会议论文集, 1998:398~401
- 董金生,蔡开科. 等. 转炉-RH-连铸工艺过程中低碳铝镇静钢的清洁度. *钢铁研究学报*, 1996, 8(3):1~4
- 魏军. BOP-LF-CSP 流程低碳铝镇静钢非夹杂物行与研究. [学位论文]. 北京:北京科技大学, 2005

# CAS-OB 精炼连铸板坯洁净度的研究

裴凤娟 陈伟庆

侯 成 杨荣光 王国连

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

(首钢第二炼钢厂)

**摘 要:** 采用系统取样、综合分析的方法对首钢 CAS-OB 精炼连铸工艺不同阶段钢水洁净度的变化进行了研究。研究表明, CAS-OB 精炼过程中钢中总氧含量呈降低趋势, 升温对钢水洁净度影响不大; 合金化后, 钢中显微夹杂物数量和尺寸明显增加; 喂线和软搅拌过程中钢中显微夹杂物的数量和尺寸明显降低, 精炼结束时,  $25\text{ }\mu\text{m}$  以上较大尺寸的夹杂物均已排除, 且钢中总氧含量在  $0.0030\%$  ( $30\text{ ppm}$ ) 左右。铸坯中总氧含量为  $0.0020\%$  ( $20\text{ ppm}$ ), 氮含量为  $0.0038\%$  ( $38\text{ ppm}$ ), 显微夹杂物为  $10\text{ 个}/\text{mm}^2$ , 大型夹杂物的含量为  $5.04\text{ mg}/10\text{ kg}$ , 各项洁净度指标均达到了较高水平。

**关键词:** CAS-OB 总氧 洁净度 夹杂物

## Investigation of Steel Cleanliness during CAS-OB Refining and Slab Continuous Casting Processes

Pei Fengjuan Chen Weiqing

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

Hou Cheng Yang Rongguang Wang Guolian

(Shougang Group Corp. No. 2 Steel Plant)

**Abstract:** The cleanliness variation of steel refined by CAS-OB process has been studied. The results show that the total oxygen content decreases during the CAS-OB refining process. Reheating operation has little influence on the steel cleanliness. Both number and size of micro-inclusions in steel increase evidently after alloying, and then decrease evidently after calcium treatment and soft argon stirring. When refining are finished, the total oxygen content in steel is about  $30\text{ ppm}$  and the micro-inclusions are less than  $25\text{ }\mu\text{m}$ . In the slab, the total oxygen content is  $20\text{ ppm}$ , the nitrogen content is  $38\text{ ppm}$ , the number of micro-inclusions is  $10\text{ piece}/\text{mm}^2$  and the content of macro-inclusions is  $5.04\text{ mg}/10\text{ kg}$  steel.

**Keywords:** CAS-OB total oxygen cleanliness inclusion

## 1 引言

采用 CAS-OB 精炼工艺能够降低转炉出钢温度、提高合金收得率、均匀和调整钢水的成分和温度, 还可以降低生产成本、提高生产效率。自从 CAS-OB 精炼法应用于生产以来, 大量实际生产数据证实了 CAS 法钢包内钢水中的夹杂物含量要比普通钢包吹氩法低, 一般认为, 这是由于浸渍罩对卷渣的抑制作用和钢水再氧化的减少<sup>[1]</sup>。本文通过对首钢二炼钢厂 CAS-OB 精炼工艺各阶段钢中总氧和氮含量的变化以及钢中夹杂物的分析, 研究了其精炼钢的洁净度。

## 2 研究方法

### 2.1 生产工艺流程

铁水预处理— $210\text{ t}$  转炉—脱氧合金化—CAS-OB 精炼—板坯连铸(保护浇铸)。

### 2.2 取样与分析

试验钢种为 Q345 钢, 转炉出钢后, 按照 CAS-OB 精炼和连铸工艺操作顺序全流程取样, 并取板坯试样做大样电解分析。表 1 为典型炉次的中间包钢样化学成分。



表 1 中间包钢样的化学成分(%)

炉次	C	Si	Mn	P	S	Al <sub>1</sub>	Al <sub>2</sub>	Ca	TO	N
1	0.15	0.37	1.43	0.019	0.016	0.03	0.028	0.0018	0.0020	0.0038

### 3 结果与讨论

#### 3.1 钢中总氧含量的变化

不同阶段钢水的总氧变化如图 1 所示。可以看出, CAS-OB 精炼过程钢水中的总氧含量呈降低趋势; 精炼结束后钢液总氧含量在 0.0030% (30 ppm) 左右; 中间包内总氧含量为 0.0027% (27 ppm), 铸坯中总氧含量为 0.0020% (20 ppm)。宝钢经 CAS 处理的低碳铝镇静钢铸坯中总氧含量在 0.0014%~0.0017% (14~17 ppm) 之间<sup>[2]</sup>, 由此可见, 首钢经 CAS-OB 精炼后的板坯洁净度较高, 但仍有改进的潜力。

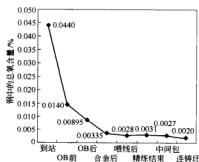


图 1 不同阶段钢中总氧含量的变化

#### 3.2 钢中氮含量的变化

不同阶段钢中氮含量如图 2 所示。可以看出, 从转炉出钢到铸坯钢中氮含量变化不大, 且均在 0.0040% (40 ppm) 以下; OB 过程由于吹氧钢中氮含量略有降低, 从钢包到中间包时钢中氮含量略有增加, 连铸坯中的氮含量为 0.0038% (38 ppm); 说明在 CAS-

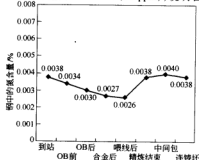


图 2 不同阶段钢中氮含量的变化

OB 升温 and 精炼操作过程以及钢水浇铸过程中能够较好地防止钢水二次氧化。

#### 3.3 钢中显微夹杂物的变化

##### 3.3.1 显微夹杂物的数量与分布

利用金相法观察氧化物显微夹杂的数量和尺寸分布, 其结果如图 3 和图 4 所示。根据图 3, 可以看出:

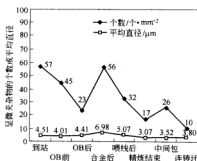


图 3 钢中显微夹杂物的个数及平均直径

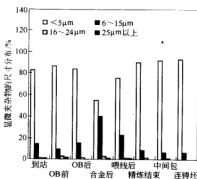


图 4 钢中显微夹杂物的尺寸分布

(1) 精炼钢水到站后在底吹氩搅拌的作用下, 钢中的显微夹杂物不断聚集长大上浮, 钢样中显微夹杂物的数量明显减少, 尺寸也有所减小;

(2) 升温结束后, 钢中显微夹杂物的数量继续减少、尺寸有所增加, 说明虽然加铝吹氧产生氧化铝夹杂, 但铝脱氧能降低钢中的溶解氧并且氧化铝夹杂的排除速度很快, 因此, 并未表现出钢中夹杂物数量的增加, 这与 OB 加铝升温后钢中总氧含量降低相一致 (见图 1);

(3) 合金化后钢中显微夹杂物数量明显增加、尺寸明显增大, 平均直径达 6.98 μm, 这是由于加合金后

钢液中生成了较多尺寸较大的脱氧产物,尚未来得及上浮排出;随后在喂线和软搅拌过程中,钢中显微夹杂物的数量明显降低,尺寸也显著减小,精炼结束,钢中显微夹杂物降到  $17 \text{ 个}/\text{mm}^2$ ;

(4) 到达中间包后,钢中显微夹杂物数量有所增加(达到  $26 \text{ 个}/\text{mm}^2$ )、尺寸有所增加,由于在中间包钢水的上部取样,说明较大尺寸的夹杂物在中间包内上浮;

(5) 连铸坯中显微夹杂物的数量明显减少,只有  $10 \text{ 个}/\text{mm}^2$ ,说明结晶器保护渣吸附了一部分夹杂物。

图4为不同阶段钢中显微夹杂物的尺寸分布,由图可以看出:除CAS-OB精炼过程合金化和喂线后所取的钢样外,其他钢样中小于  $5 \mu\text{m}$  的显微夹杂物约占80%以上,  $6 \sim 15 \mu\text{m}$  的显微夹杂物占不到16%,  $16 \sim 24 \mu\text{m}$  和  $25 \mu\text{m}$  以上的显微夹杂物总数在4%以下;吹氧升温 and 合金化后,显微夹杂物的尺寸有所增大;精炼结束时,  $25 \mu\text{m}$  以上较大尺寸的夹杂物均已排除;浇铸过程,中间包钢水中  $6 \sim 15 \mu\text{m}$  的夹杂物明显减少;连铸板坯中没有发现大于  $15 \mu\text{m}$  的显微夹杂物,其中小于  $5 \mu\text{m}$  的夹杂物占88%~93%,  $6 \sim 15 \mu\text{m}$  的夹杂物占7%~11%。

### 3.3.2 显微夹杂物的类型

根据显微夹杂物的形貌并结合扫描电镜和能谱分

析,CAS-OB精炼连铸工艺不同阶段钢中的显微氧化物夹杂的类型有:

(1) OB前:球状  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  和  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , 为出钢过程中的脱氧产物;球状  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ , 为出钢时炉渣卷入所形成的夹杂。

(2) OB后:块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 为加铝吹氧升温的产物;  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ , 为卷渣所形成的夹杂。

(3) 加合金后:块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 为铝脱氧产物;球状  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  复合夹杂,为钢液中原有的卷渣夹杂与硅锰合金脱氧产物反应生成的产物。

(4) 精炼结束:  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS} \cdot \text{MnS}$  复合夹杂,均为钙处理后的产物。

(5) 连铸坯:  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  外裹  $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{S}$  复合夹杂,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS} \cdot \text{MnS}$  复合夹杂,  $\text{MnS} \cdot \text{CaS}$  和  $\text{CaS}$  夹杂,均为钙处理后产生的夹杂;块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 为铝脱氧产物。

## 3.4 连铸坯中的大型夹杂物

### 3.4.1 大型夹杂物的数量

由表2可知,该钢厂CAS-OB精炼连铸板坯中大型夹杂物的含量为  $5.04 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ,而宝钢经CAS处理的低碳铝镇静钢板坯中大型夹杂物的含量为  $2.31 \sim 2.37 \text{ mg}/10 \text{ kg}^{[2]}$ ,与宝钢相比,该钢厂经CAS-OB精炼处理的板坯洁净度还有提高的潜力。

表2 板坯中大型夹杂物的含量及粒径分布

炉号	大型夹杂物含量 $\text{mg} \cdot 10 \text{ kg}^{-1}$	$< 50 \mu\text{m}$		$50 \sim 180 \mu\text{m}$		$180 \sim 365 \mu\text{m}$		$> 365 \mu\text{m}$	
		质量/mg	比例/%	质量/mg	比例/%	质量/mg	比例/%	质量/mg	比例/%
第1炉	5.04	1.000	33.33	0.800	26.67	0.970	32.33	0.230	7.67

经CAS-OB精炼连铸板坯中大型夹杂物的粒径在  $50 \sim 180 \mu\text{m}$  和  $180 \sim 365 \mu\text{m}$  的夹杂物数量相当,分别占27%和32%左右;粒径大于  $365 \mu\text{m}$  的夹杂物数量约占7%。

### 3.4.2 大型夹杂物的类型及来源

将电解后的夹杂物,做扫描电镜和能谱分析,发现铸坯中的大型夹杂物主要有5类:

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  夹杂 ( $211 \sim 763 \mu\text{m}$ ),数量较多且都含有K、Na,可能是结晶器保护渣卷入钢液形成的夹杂物或钢包内原有的显微夹杂物与卷入钢液中的保护渣的反应聚合产物。

(2)  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$  夹杂,含有较多  $\text{MgO}$ ,可能是中间包镁质涂层被侵蚀并卷入钢液。

(3)  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂,尺寸较大 ( $150 \mu\text{m}$ ),可能是铝碳质浸入式水口与钢水中的钙反应生成的夹杂。

(4)  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  夹杂,成分接近中间包覆盖剂,可能是中间包覆盖剂卷入钢液形成的夹杂。

(5)  $\text{SiO}_2$  夹杂,大部分含有K、Na,可能是脱氧或

二次脱氧产物。

由此可见,板坯中大型夹杂物主要是结晶器保护渣卷入钢液的夹杂物,最大的夹杂物尺寸达到  $763 \mu\text{m}$ ;另外还有少量中间包覆盖剂和镁质涂层被侵蚀卷入钢液的夹杂物。

## 4 结论

(1) CAS-OB精炼过程中钢中总氧含量呈降低趋势,加铝升温对钢水洁净度影响不大;合金化后,钢中显微夹杂物数量和尺寸明显增加;喂线和软搅拌过程中钢中显微夹杂物的数量和尺寸明显降低,精炼结束时,  $25 \mu\text{m}$  以上较大尺寸的显微夹杂物均已排除。

(2) CAS-OB精炼结束,钢中总氧含量在  $0.0030\%$  ( $30 \text{ ppm}$ ) 左右;中间包钢液总氧含量为  $0.0027\%$  ( $27 \text{ ppm}$ ),铸坯中总氧含量为  $0.0020\%$  ( $20 \text{ ppm}$ )、氮含量为  $0.0038\%$  ( $38 \text{ ppm}$ ),显微夹杂物为  $10 \text{ 个}/\text{mm}^2$ ,大型夹杂物的含量为  $5.04 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ,各项洁净度指标均

达到了较高水平。

(3) 连铸坯中大型夹杂物类型主要有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  夹杂, 主要来源于结晶器保护渣的卷入, 还有少量中间包覆盖剂和镁钙质涂层被侵蚀卷入钢液的夹杂物。

### 参考文献

- 1 尹弘斌, 金山同. CAS 工艺条件下的钢包内夹杂物上浮规律的理论研究. 钢铁, 1995, 30(10): 13~17
- 2 史国敏, 张立, 郑盼楠, 等. 转炉—CAS—连铸工艺生产低碳铝镇静钢中非金属夹杂物的研究. 钢铁, 2000, 35(3): 12~15

# 特殊钢中硫化锰夹杂物析出行为的研究

潘 宁 成国光

(北京科技大学)

**摘 要:** 冶炼硫含量不同的钢锭,观察硫化锰夹杂物的形态、大小和分布。通过实验发现,随着硫含量的增加,硫化锰夹杂物从以氧化铝颗粒为核心析出为主变化到独立析出为主,析出的硫化锰夹杂物的尺寸增大,数量增多。在同样的硫含量下,通常凝固初期硫化锰夹杂物主要以氧化铝颗粒为核心析出,尺寸较小,数量较少;凝固末期硫化锰夹杂物主要是独立析出,尺寸较大,数量较多。基于 Scheil 方程和锰硫反应平衡方程建立了钢的凝固过程中析出硫化锰夹杂物时的凝固分率  $f_s$  的计算模型,并应用此模型计算了硫含量不同的钢中硫化锰夹杂物在凝固过程中析出的时期。通过计算发现,钢中硫含量越高,析出硫化锰时的凝固分率  $f_s$  越低,硫化锰在钢的凝固过程中析出得越早。总体上,在凝固的末期,硫化锰夹杂物才有可能大量析出。

**关键词:** 硫化锰 夹杂物 凝固 特殊钢

## Formation Behavior of MnS Inclusions in Special Steel

Pan Ning Cheng Guoguang

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Ingots with different sulfur contents are smelted and founded to observe the morphology, size and distribution of MnS inclusions in steel. It is observed that, as sulfur content increases, MnS inclusions shift from primarily forming on  $Al_2O_3$  nuclei to primarily forming independently, and the size and the amount of MnS inclusions increase. As for a certain sulfur content, at early period of solidification, MnS inclusions primarily form on  $Al_2O_3$  nuclei, the size is smaller and the amount is lower; at late period of solidification, MnS inclusions primarily form independently, the size is larger and the amount is higher. The calculation model of the solidification fraction  $f_s$  of forming MnS inclusions during solidification of steel is established based on the Scheil Equation and the equilibrium of Mn and S. The model is applied to calculate the forming periods of MnS inclusions during solidification of steel with different sulfur contents. It is shown that, as sulfur content increases, the solidification fraction  $f_s$  of forming MnS inclusions decreases, MnS inclusions form earlier during solidification. In general, MnS inclusions are likely to form in a great measure at final period of solidification.

**Keywords:** MnS inclusion solidification special steel

## 1 引言

为了改善钢的切削性能,一些特殊钢中硫含量较高。同时锰作为常规的合金元素,也是不可缺少的,所以硫化锰是特殊钢中的常见夹杂物。钢中的硫化锰夹杂物常常在凝固后期大量析出。硫化锰可以独立形成,也可以与钢中的氧化物形成复合夹杂物析出。硫化锰具有较高的塑性,其包覆在氧化物夹杂物上面复合析出可降低有害的不变形夹杂物(如氧化铝、钙铝酸盐等)的危害。但是硫化锰夹杂物在轧制后延伸成条带状,造成钢的力学性能各向异性。因此,硫化锰的析出特性显得非常重要。为了研究硫化锰在钢中的析出行为,本文通过实验研究,观察硫化锰夹杂物的

形态、大小和分布;并进一步理论研究,分析硫化锰夹杂物在凝固过程中析出的规律。这方面的研究为实际生产中控制硫化锰的析出行为具有一定的参考和指导意义。

## 2 实验研究

本实验采用 10 kg 真空感应炉冶炼锰含量相同但硫含量不同的 3 炉钢。铸锭后,取样分析钢锭成分并使用扫描电镜和能谱分析仪观察夹杂物形貌及测定夹杂物成分。

本实验研究的流程如图 1 所示。

钢锭成分测定的结果如表 1 所示。

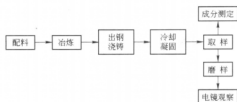
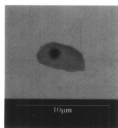


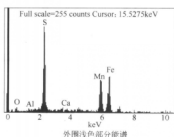
图1 实验研究的流程

表1 本实验每炉钢锭的成分(%)

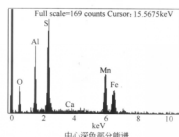
炉号	C	Si	Mn	S	Al <sub>总</sub>	Al <sub>核</sub>	Ca	Ti	[O]
1	0.28	0.21	0.46	0.018	0.081	0.090	0.0014	0.0067	
2	0.28	0.21	0.40	0.035	0.082	0.090	0.0009	0.0035	
3	0.29	0.22	0.38	0.054	0.090	0.098	0.0011	0.0040	



夹杂物形貌

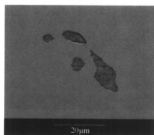


外圈浅色部分能谱

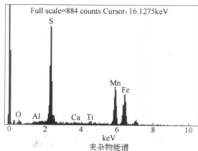


中心深色部分能谱

图2 硫含量为0.018%的钢锭中硫化锰夹杂物的形态



夹杂物形貌



夹杂物能谱

图3 硫含量为0.054%的钢锭中硫化锰夹杂物的形态

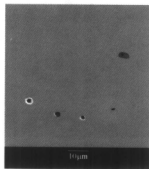


图4 硫含量为0.018%的钢锭中硫化锰夹杂物的大小和分布

## 2.2 凝固时期对硫化锰夹杂物析出行为的影响

为了研究凝固时期对硫化锰夹杂物析出行为的影响,选取钢锭的下部和上部,观察硫化锰夹杂物的形态、大小和分布。以下选取硫含量为0.035%的钢锭为代表进行讨论。

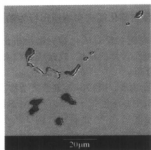
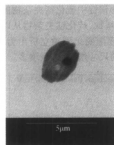
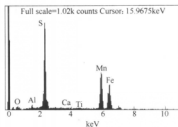


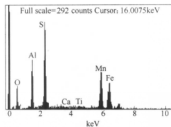
图5 硫含量为0.054%的钢锭中  
硫化锰夹杂物的大小和分布



夹杂物形貌

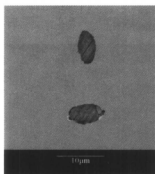


外围浅色部分能谱

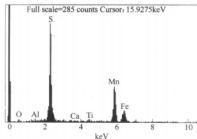


中心深色部分能谱

图6 钢锭下部硫化锰夹杂物的形态



夹杂物形貌



夹杂物能谱

图7 钢锭上部硫化锰夹杂物的形态

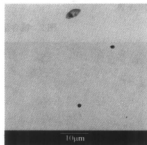


图8 钢锭下部硫化锰夹杂物  
的大小和分布

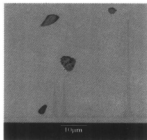


图9 钢锭上部硫化锰夹杂物  
的大小和分布

图6所示为MnS和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物。外围浅色部分为MnS,中心深色部分为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。MnS以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为形核核心,包覆在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上析出。图7所示为独立析出的MnS夹杂物。钢锭下部硫化锰夹杂物的大小和分布如图8所示,钢锭上部硫化锰夹杂物的大小和分布如图9所示。

通过上面钢锭不同位置的硫化锰夹杂物的比较可以看出,从钢锭下部到钢锭上部,随着凝固时期的靠后,硫化锰夹杂物从以氧化铝颗粒为核心析出为主逐渐变化到独立析出为主,而且析出的硫化锰夹杂物的尺寸增大,数量增多。

### 3 理论分析与讨论

当钢液的温度降到液相线温度以下,钢液开始凝固。由于钢中溶质元素在固相和液相中分配的不均匀,随着凝固的进行,溶质元素不断地在液相富集,发生凝固偏析。由于凝固偏析,锰和硫在液相中的浓度不断升高,其实际活度积 $(a_{Mn}a_S)_L$ 也不断升高,逐渐接近锰和硫的平衡活度积 $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ 。在接近凝固终点的时候,实际活度积 $(a_{Mn}a_S)_L$ 达到并超过平衡活度积 $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ ,此时,在凝固最后的液相区域,硫化锰夹杂物析出。

设 $a_{S,0}$ 为原始硫的活度, $a_S$ 为凝固时液相中硫的活度, $a_{Mn,0}$ 为原始锰的活度, $a_{Mn}$ 为凝固时液相中锰的活度,根据 Scheil 方程,有:

$$a_S = a_{S,0}(1 - f_s)^{K_S^{-1}} \quad (1)$$

$$a_{Mn} = a_{Mn,0}(1 - f_s)^{K_{Mn}^{-1}} \quad (2)$$

式中  $K_S, K_{Mn}$ ——分别为硫和锰的平衡分配系数;  
 $f_s$ ——凝固分率。

钢中硫是强偏析元素,其平衡分配系数  $K_S = 0.02$ ; 锰是弱偏析元素,其平衡分配系数  $K_{Mn} = 0.84^{[6]}$ 。

因此,凝固时液相中锰和硫的实际活度积 $(a_{Mn}a_S)_L$ 为:

$$(a_{Mn}a_S)_L = a_{Mn,0}(1 - f_s)^{K_{Mn}^{-1}} a_{S,0}(1 - f_s)^{K_S^{-1}} \quad (3)$$

对于一定的钢种, $a_{Mn,0}$ 和 $a_{S,0}$ 根据每炉钢的成分计算得出。因此可根据式(3)计算一定的凝固分率 $f_s$ 时液相中锰和硫的实际活度积 $(a_{Mn}a_S)_L$ 。可以看出,随着凝固的进行, $f_s$ 增大,使得 $(a_{Mn}a_S)_L$ 增大。

锰和硫之间的反应 $[Mn] + [S] = (MnS)$ 的平衡常数为 $K_{MnS}$ 。当 $a_{MnS} = 1$ 时,硫化锰析出,所以锰和硫的平衡活度积 $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ 为:

$$(a_{Mn}a_S)_{eq} = \frac{1}{K_{MnS}} \quad (4)$$

在固液两相区, $K_{MnS}$ 与温度的关系<sup>[8]</sup>:

$$\lg K_{MnS} = -\frac{2955}{T} + 1.8 \quad (5)$$

因此有:

$$\lg(a_{Mn}a_S)_{eq} = \frac{2955}{T} - 1.8 \quad (6)$$

式(6)表明,锰和硫的平衡活度积 $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ 与温度有关。在钢的凝固过程中,随着凝固的进行,溶质元素不断地在液相富集,导致液相区域的温度逐渐下降。随着温度的下降, $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ 逐渐增大。因此,随着凝固的进行, $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ 逐渐增大。

在钢的凝固过程中,液相区域的温度可由下式推算<sup>[8]</sup>:

$$T = T_0 - \frac{T_0 - T_L}{1 - f_s} \frac{T_L - T_S}{T_0 - T_S} \quad (7)$$

式中  $T$ ——液相区域的温度;

$T_0$ ——纯铁的熔点(1536℃);

$T_L$ ——钢的液相线温度;

$T_S$ ——钢的固相线温度。

对于一定的钢种,应用式(6)和式(7),即可计算一定的凝固分率 $f_s$ 时液相中锰和硫的平衡活度积 $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ 。

对于本文实验研究冶炼的硫含量为0.018%、0.035%、0.054%的三炉钢,分别根据其成分得出锰和硫的原始活度 $a_{Mn,0}$ 和 $a_{S,0}$ ,进而计算锰和硫的实际活度积 $(a_{Mn}a_S)_L$ 和平衡活度积 $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ 与凝固分率 $f_s$ 的关系。硫含量为0.035%时的计算结果如图10所示。

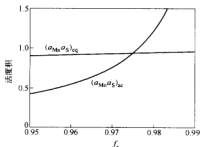


图10 硫含量为0.035%时 $(a_{Mn}a_S)_L$ 和 $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ 与 $f_s$ 的关系

在钢的凝固过程中,当液相区域的锰和硫的实际活度积 $(a_{Mn}a_S)_L$ 超过其平衡活度积 $(a_{Mn}a_S)_{eq}$ 时,即意味着 $a_{MnS}$ 达到1,硫化锰在液相中析出。通过计算发现,随着硫含量的增加,液相中析出硫化锰时的凝固分率 $f_s$ 降低。硫含量为0.018%,当 $f_s$ 达到0.98~0.99时,硫化锰在液相中析出;硫含量为0.035%,当 $f_s$ 达到0.97~0.98时,硫化锰在液相中析出;硫含量为0.054%,当 $f_s$ 达到0.96~0.97时,硫化锰在液相中析出。

通过上面的分析可以看出,对于不同的硫含量,在凝固过程中,硫化锰都在液相中析出。液相中析出硫化锰时的凝固分率 $f_s$ 与硫含量有关。钢中硫含量越高,则液相中析出硫化锰时的凝固分率 $f_s$ 越低,硫化锰在凝固过程中析出得越早。总体上,在凝固的末期,硫化锰在液相中析出。

### 4 结论

(1) 采用真空感应炉冶炼锰含量相同但硫含量不同的钢锭,观察硫化锰夹杂物的形态、大小和分布。通过实验发现,随着硫含量的增加,硫化锰夹杂物从以氧化铝颗粒为核心析出为主逐渐变化到独立析出为主,析出的硫化锰夹杂物的尺寸增大,数量增多。在同样的硫含量下,通常凝固初期硫化锰夹杂物主要以氧化

铝颗粒为核心析出,尺寸较小,数量较少;凝固末期硫化锰夹杂物主要是独立析出,尺寸较大,数量较多。

(2) 基于 Scheil 方程和硫锰反应平衡方程建立了钢的凝固过程中析出硫化锰夹杂物时的凝固分率  $f_s$  的计算模型,并应用此模型计算了硫含量不同的三炉钢硫化锰夹杂物在凝固过程中析出的时期。通过计算发现,钢中硫含量越高,析出硫化锰时的凝固分率  $f_s$  越低,硫化锰在钢的凝固过程中析出得越早。总体上,在凝固的末期,硫化锰夹杂物才有可能大量析出。

### 参考文献

- 1 Kieselring R, Lange N. 钢中非金属夹杂物. 鞍山: 鞍钢科技情报研究所, 1980(内部资料)
- 2 Kieselring R. Non-metallic Inclusions in Steel, Part V. London: The Institute of Metals, 1989
- 3 Holappa L E K, Helle A S. Inclusion control in high-performance steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 1995, 53: 177~186
- 4 Oikawa K, Ohtani H, Ishida K, Nishizawa T. The control of the morphology of MnS inclusions in steel during solidification. *ISIJ International*, 1995, 35(4): 402~408
- 5 Fredrikson H, Hillert M. On the formation of manganese sulphide inclusions in steel. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1973, 2: 125~145
- 6 蔡开科. 浇注与凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1987
- 7 胡汉起. 金属凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1985
- 8 Ma Z, Janke D. Characteristics of oxide precipitation and growth during solidification of deoxidized steel. *ISIJ International*, 1998, 38(1): 46~52



图1 CSP工艺设备布置简图

### 3 冶炼过程增碳的分析

对于 EAF—LF—CSP 工艺流程成品薄板的最终碳含量由下式决定:

$$[C] = [C]_0 + \Delta[C]_1 + \Delta[C]_2 + \Delta[C]_3 + \Delta[C]_4$$

式中  $[C]$ ——成品薄板中的最终碳含量;

$[C]_0$ ——电炉冶炼的终点碳含量;

$\Delta[C]_1$ ——电炉出钢至 LF 精炼开始钢液增碳量;

$\Delta[C]_2$ ——LF 炉精炼过程中的增碳量;

$\Delta[C]_3$ ——LF 炉精炼结束至浇铸开始的钢液增碳量;

$\Delta[C]_4$ ——连铸过程增碳量,包括钢包、中间包至结晶器整个连铸过程的钢液增碳量。

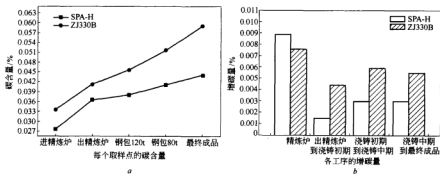


图2 生产过程中钢液中碳含量的变化

为控制成品板材的碳含量,在 CSP 流程中生产 HSLC 钢必须注意合理控制好电炉终点碳含量 $[C]_0$ ,同时尽量减少出钢后增碳 $\Delta[C]_1$ 、 $\Delta[C]_2$ 、 $\Delta[C]_3$ 、 $\Delta[C]_4$ ,特别是精炼过程的增碳,并尽量通过合理的工艺或设备尽量减少对钢液的污染,防止钢水增碳。

#### 3.1 LF 精炼过程的增碳分析

LF 精炼的主要目的是脱氧、脱硫、脱气、微合金化以及调整钢水温度。LF 精炼过程的增碳原因有以下几个方面:精炼过程中加入的各种原辅料导致的增碳、钢包耐火材料长时间被钢水冲刷侵蚀导致的增碳以及电极的损耗导致的增碳等。

对珠钢 100 炉 SPA-H 及其 50 炉 ZJ330B 的钢水精炼过程的碳含量做了统计,其结果如图 3 所示。其 SPA-H 最大增碳量达 0.028%,最小增碳量仅为 0.001%,平均增碳量在 0.0089% 左右;ZJ330B 最大增碳量达 0.032%,最小增碳量仅为 0.001%,平均增碳量在 0.0076% 左右。

对于精炼期间所加的辅料主要有钙硅线、铝线、铁钙线等。由于通常的加入量较少,且含碳量较低,因而明显增碳的可能性不大。对珠钢 ZJ330B 钢种的精炼

对珠钢 2 号电炉所冶炼的 SPA-H 及 ZJ330B 钢种时,分别在入精炼炉、出精炼炉、钢包 120 t 钢水、钢包 80 t 钢水及最终成品的几个工位取样,100 炉各阶段的碳含量平均值如图 2a 所示,其精炼过程、出精炼到开浇初期、浇铸过程中及连铸过程的增碳量如图 2b 所示。SPA-H 在精炼过程增碳比较明显,高达 0.0089%,而连铸过程相对较低,增碳量约 0.003%;同样 ZJ330B 在精炼过程增碳比较明显,高达 0.0076%,而连铸过程增碳量也达近 0.0059%。可以看出,在出钢后至连铸的各个生产工艺中都是一个增碳的过程。

而言,所加入的 CaSi 线含碳量在 0.8%~1% 之间,加入量为 90~100 kg/钢包,经计算其增碳量仅为 0.0006%~0.0008%。而所加铝线含碳量也在 1% 以下,加入量为 0.3 kg/t,经计算其增碳量仅为 0.0001%~0.0003%。因而,LF 精炼过程钢水增碳的原因主要为钢包耐火材料被钢水长时间冲刷侵蚀增碳以及电极损耗而增碳。

珠钢钢包耐火材料内衬部位为高铝尖晶石碳砖,其碳含量为 8.4%;渣线部位耐火材料为镁碳砖,其碳含量为 13%。在精炼期间,由于钢水的波动,其内衬材料长时间受到钢液以及熔渣的冲刷和侵蚀,引起钢水增碳。同时,尽管渣线部位的镁碳砖具有较低的湿润性和良好的抗氧化性炉渣性能,可以较好地避免与精炼渣发生反应,但却容易被波动的钢水浸泡,从而也造成钢水增碳。

根据珠钢钢包的尺寸,依生产统计结果假定 25 次将渣线工作层完全侵蚀,50 次将内衬完全侵蚀,并认为耐火材料中的碳完全进入钢液中,对钢水增碳量的最大值进行估算,其结果约为 0.008%。

电极的损耗也是钢水增碳的重要原因之一。在钢水精炼中,通常埋弧加热使用长弧操作,以减少电极损

耗。但在操作中吹氩搅拌与弧长配合不好,会造成钢水舔电极的情况,导致电极消耗增加,钢液增碳。同时,精炼中由于氩气的搅拌作用,钢液上下波动明显,

使得电极容易被钢水冲刷,从而加重电极损耗,导致钢液增碳。按生产中电极消耗量为 0.25 kg/t,其增碳量可高达 0.02%。

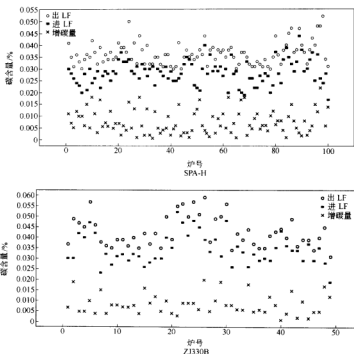


图3 钢水精炼过程的碳含量及增碳量

### 3.2 浇铸过程中的增碳分析

在浇铸过程中的中间包覆盖剂含碳量小于 1%, 且由于钢液不直接与粉状的覆盖剂接触,因而不会使钢液中间包中明显增碳,这已被以往的生产实践所证明<sup>[3]</sup>。同时中间包包衬耐火材料一般采用镁质或钙质质涂料作为工作层,一般不会增碳。

此外,浸入式水口上部材质为镁碳质,本体部位为铝碳质,而渣线部位为  $ZrO_2$  质;塞棒本体部位为铝碳质,尖端头部为镁质;同时钢包长水口本体同样为铝碳材质,均具有较强的耐侵蚀性能,不会造成钢液的明显增碳。因而,浇铸过程中结晶器保护渣成为增碳的主要原因。

通常保护渣中必须配有一定的碳素材料,以使得保护渣具有合理的熔化速度,用于满足浇铸过程对熔渣层厚度、吸收夹杂物的能力、保温性能等的需要,获得高质量的铸坯。钢钢所用的保护渣的碳含量大致在 5.5%~6.5%之间。

浇铸过程配入的保护渣的碳进入结晶器后,大部

分碳在控制保护渣成渣的过程中被燃烧,对增碳影响不大。而未燃烧的部分碳被固—液并存的半熔层带入下层,从而一部分被渣中金属氧化物所氧化,而未被氧化的碳在液滴聚合过程中上浮形成富碳层,其碳含量可达原始配碳量的 1.5~5.0 倍<sup>[4]</sup>。

在稳定浇铸操作过程中,熔渣层中的碳向钢液的增碳量主要取决于渣的密度以及保护渣中的原始碳含量。而在浇铸状态不稳定时,可能发生钢液卷渣现象,一部分富碳层将与钢液接触或被卷入钢液中,其增碳量与渣密度、钢液与渣接触面积等因素有关<sup>[5]</sup>。生产数据统计表明,其增碳量可达 0.003%~0.006%。

### 4 结论与建议

通过上述分析可以得到以下结论:

(1) 为保证生产 HSLC 钢最终成品的碳含量,电炉出钢的终点碳成分控制与精炼过程中的增碳控制最为关键。

(2) 在珠钢精炼过程中耐火材料的侵蚀和冲刷以及电极损耗是导致增碳的主要原因,增碳量约

0.0076%~0.0089%。应加强电极的操作,同时尽量采用合理的低碳耐火材料,特别是渣线部位材料。对于新包,应用于含碳量较高的钢种。

(3) 在浇铸过程中,由于中间包覆盖剂、浸入式水口、塞棒以及钢包长水口等增碳有限,结晶器保护渣成为增碳的主要原因,增碳量约0.003%~0.006%。适当选取合理的保护渣,同时操作中尽量保证钢水的稳定应有助于降低增碳量。

### 参考文献

- 1 傅杰. 新一代低碳钢——HSLC 钢. 中国有色金属学报, 2004, 14 (1): 81~88
- 2 傅杰, 李晶, 徐晓达, 等. 电弧炉冶炼终点碳的控制. 钢铁, 2001, 36 (1): 18~20
- 3 王明俊. 连铸中间包覆盖剂对钢液含碳量的影响. 冶金标准化与质量, 2002, 40(4): 11~13
- 4 Terada S, Kameko S. Development of mold fluxes for ultra low carbon steel. Iron and Steel Maker, 1991, 18(9): 41~44
- 5 林功文, 郭培民. 保护渣向超低碳钢液增碳的原因及数学分析. 钢铁研究学报, 2001, 13(6): 15~18

1 傅杰. 新一代低碳钢——HSLC 钢. 中国有色金属学报, 2004, 14

# 含氮不锈钢采用氮气增氮的热力学模型和实验研究

李刚<sup>1,2</sup> 李京社<sup>1</sup> 王玉刚<sup>1</sup>

(1 北京科技大学 2 首钢钢丝厂)

**摘 要:** 在考虑了温度、合金成分、氮分压等因素对氮在钢液中溶解度的影响,以及考虑了高合金成分(如[Cr])对氮的二阶相互作用系数的基础上,推导出了钢液中饱和氮含量的热力学计算模型,通过在大气压下采用氮气增氮的实验证明,该热力学计算模型的计算值和实验结果能很好的吻合,这为采用氮气合金化冶炼含氮不锈钢过程中氮含量的控制提供了理论依据。

**关键词:** 含氮不锈钢 吹氮合金化 热力学模型

## The Thermodynamics Model and Experimental Study of Stainless Steel with Nitrogen Steelmaking Alloyed by Blowing Nitrogen Gas

Li Gang<sup>1,2</sup> Li Jingshe<sup>1</sup> Wang Yugang<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Shougang Wire Works)

**Abstract:** Factors such as temperature, alloy components, nitrogen partial pressure and second-order interaction coefficient of high alloy content (such as [Cr]) are taken into account, which influence nitrogen solubility in liquid steel. On this condition, thermodynamics model for calculating the saturation nitrogen content in the stainless steel with nitrogen has been deduced. In order to confirm the thermodynamics model, s by blowing nitrogen gas into liquid steel for alloying stainless steel with nitrogen are carried out. The experiment results confirmed that the value of experiment can well accord with the calculating value of thermodynamics mode. That provides the theoretical basis for the control of nitrogen content in the stainless steel with nitrogen steelmaking alloying process by blowing nitrogen gas.

**Keywords:** stainless steel with nitrogen alloying by blowing nitrogen gas thermodynamics model

### 1 引言

含氮不锈钢是近年来的研究热点,也是不锈钢中最有前途的一种。受我国镍资源短缺国情影响,特别是近几年来,受国际、国内镍的价格持续上涨的影响,大有用锰、氮来取代镍的趋势。目前,冶炼含氮不锈钢的主要增氮方式是向钢液中加入氮化合金的增氮方式来增氮。虽然,氮化合金比镍便宜,但是,氮化合金的价格还是比较贵(一般在每吨几万元);如果改用氮气来增氮就便宜得多了。本研究主要是采用在大气压下用氮气来增氮的方式,首先对这种增氮方式的饱和氮含量的理论计算模型进行了推导,然后通过实验对该模型进行验证,使采用氮气增氮冶炼出的含氮不锈钢成为真正意义上的“经济”不锈钢,从而提高含氮不锈钢的市场竞争力。

### 2 饱和氮含量的热力学计算模型推导

#### 2.1 压力的影响

压力对氮在钢液中溶解度的影响,一般认为<sup>[1]</sup>,氮

的溶解度随压力的提高而增大。而文献[2]则认为,在低压范围内,溶解度符合 Sievert 平方根定律,而对较高压力下,氮的溶解度与 Sievert 定律已经产生了偏差。本研究主要是在大气压下,采用氮气冶炼含氮不锈钢的,所以是符合 Sievert 定律的。在不锈钢钢液中,氮的溶解反应可由 Sievert 定律<sup>[3]</sup>:

$$1/2\text{N}_2 = [\text{N}] \quad a_{[\text{N}]} = f_{\text{N}}[\% \text{N}] = K_{\text{N}} \sqrt{\frac{p_{\text{N}}}{p^{\circ}}}$$

$$[\% \text{N}] = \frac{K_{\text{N}}}{f_{\text{N}}} \sqrt{\frac{p_{\text{N}}}{p^{\circ}}}$$

式中  $[\% \text{N}]$ ——钢中的理论饱和氮含量;

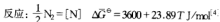
$f_{\text{N}}$ ——氮的活度系数;

$p_{\text{N}}$ ——氮分压, Pa;

$p^{\circ}$ ——标准压力,  $10^5$  Pa;

$K_{\text{N}}$ ——分压为  $10^5$  Pa 时,  $1600^\circ\text{C}$  时  $1/2\text{N}_2 =$

$[\text{N}]$  反应的平衡常数。



由  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_N$ , 则有:

$$\lg K_N = 188.052/T - 1.248 \quad (1)$$

氮在纯铁液中的溶解为稀溶液, 即  $x_N \rightarrow 0$ , 则  $f_N \rightarrow 1$ , 则  $K_N \approx [\%N]$ 。在 1600℃ 时,  $\lg K_N = \lg [\%N] = -188.052/1873 - 1.248$ , 所以有  $K_N = 0.04483$ 。由于本实验是在大气压下, 则  $p_{N_2}$  为氮在大气压下的分压,  $p_{N_2} = 0.78 p^\circ$ 。

## 2.2 合金成分的影响

在含有合金元素的钢中, 由于合金元素的影响, 则有  $f_N \neq 1$ 。氮的活度系数  $f_N$  通常可由下式求得:

$$\lg f_N = \sum e_N^j [\%j] \quad (2)$$

由于考虑到实验钢种中  $[\text{Cr}]$  含量非常高, 高达 14%~18%, 只用一阶相互作用系数来计算 Cr 对 N 的活度系数的影响是不够精确的, 应当引入 Cr 对 N 的二阶相互作用系数  $\gamma_N^{\text{Cr}}$ 。故有:

$$\lg f_N = \sum e_N^j [\%j] + \gamma_N^{\text{Cr}} [\%Cr]^2 \quad (3)$$

1600℃ 下不锈钢熔体中常见元素对氮的相互作用系数如表 1 所示<sup>[4]</sup>。

表 1 一些元素对 N 的相互作用系数

j	N	C	Si	Mn	S	P	O	Mo	Ni	Cr	Cu
$e_N^j$	0	0.13	0.047	-0.02	0.007	0.045	0.05	-0.01	0.01	-0.00	0.009

## 2.3 温度的影响

氮的溶解度还受温度的影响, 在不同温度下氮的相互作用系数可由 Chipman 所给的计算公式求出<sup>[5]</sup>:

$$\lg f_{N,T} = \left( \frac{3280}{T} - 0.75 \right) (\sum e_N^j [\%j] + \gamma_N^{\text{Cr}} [\%Cr]^2) \quad (4)$$

铬对氮的二阶相互系数<sup>[6]</sup>:

$$\gamma_N^{\text{Cr}} = \frac{1.52}{T} - 5.3 \times 10^{-4} \quad (5)$$

将表 1 的数据及式(5)代入式(4)中, 有:

$$\begin{aligned} \lg f_{N,T} &= \left( \frac{3280}{T} - 0.75 \right) (\sum e_N^j [\%j] + \gamma_N^{\text{Cr}} [\%Cr]^2) \\ &= \left( \frac{3280}{T} - 0.75 \right) \left\{ (0.13[\%C] + 0.047[\%Si] \right. \\ &\quad - 0.02[\%Mn] + 0.007[\%S] + 0.045[\%P] \\ &\quad + 0.05[\%O] - 0.011[\%Mo] + 0.01[\%Ni] \\ &\quad - 0.047[\%Cr] + 0.009[\%Cu]) \\ &\quad \left. + \left( \frac{1.52}{T} - 5.3 \times 10^{-4} \right) [\%Cr]^2 \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

又由反应  $1/2N_2 = [N]$  有:

$$K_N = \frac{a[N]}{\sqrt{\frac{p_{N_2}}{p^\circ}}} = \frac{f[N][\%N]}{\sqrt{\frac{p_{N_2}}{p^\circ}}}$$

由  $\lg K_N = -188.052/T - 1.248$  则有:

$$\lg [\%N] = \frac{1}{2} \lg \frac{p_{N_2}}{p^\circ} - \lg f_N - \frac{188.052}{T} - 1.248 \quad (7)$$

把式(6)代入式(7)得:

$$\begin{aligned} \lg [\%N] &= \frac{1}{2} \lg \frac{p_{N_2}}{p^\circ} - \frac{188.052}{T} - 1.248 \\ &\quad - \left( \frac{3280}{T} - 0.75 \right) \left\{ (0.13[\%C] + 0.047[\%Si] \right. \\ &\quad - 0.02[\%Mn] + 0.007[\%S] + 0.045[\%P] \\ &\quad + 0.05[\%O] - 0.011[\%Mo] + 0.01[\%Ni] \\ &\quad - 0.047[\%Cr] + 0.009[\%Cu]) \\ &\quad \left. + \left( \frac{1.52}{T} - 5.3 \times 10^{-4} \right) [\%Cr]^2 \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

式(8)即为钢液氮溶解度的热力学计算模型。

## 3 实验方法

本实验是在 50 kg 感应炉上进行的。实验的钢种为 K202 和 S202, 成分如表 2 所示。实验中完全采用瓶装氮气, 采用钢管由炉口插入钢液内向钢液中吹入  $N_2$  增氮。待炉料全部熔清后, 首先加入脱氧剂, 进行充分脱氧(该饱和氮含量测定实验必须在脱氧良好的条件下进行), 在脱氧良好后, 测温, 然后开始向钢液内吹氮气增氮。氮气流量设定为  $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。每隔 6 min 取一次气样, 然后采用气相色谱—红外热导法 (ASTM E1019—2003) 分析氮含量。

表 2 实验钢种及化学成分 (%)

钢种 \ 成分	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
S202	0.07	0.50	16.0	0.03	0.025	16.5	2.0	0.35
K202	0.13	0.5	13.5	0.025	0.025	16.5	2.0	0.32

## 4 实验结果及分析

实验结果如表 3 所示。

表 3 实验结果

钢种	氮含量/%						
	1	2	3	4	5	6	7
S202	0.24	0.25	0.28	0.29	0.32	0.34	0.35
K202	0.23	0.25	0.27	0.29	0.30	0.31	0.32

下面对两个钢种的饱和氮含量的实验值和推导的理论热力学模型计算值进行比较, 如表 4 和图 1 所示。

表 4 两个钢种的饱和氮含量的实验值和理论计算值比较

钢种	实验温度/℃	$[N]$ 实验值/%	$[N]$ 计算值/%	$\Delta[N] = [N]_{\text{计算}} - [N]_{\text{实验}}/\%$
S202	1600	0.35	0.3568	0.0068
K202	1586	0.32	0.3288	0.0088

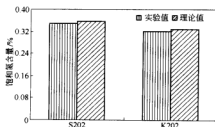


图1 饱和氮含量的实验值和理论计算值比较

表4和图1为实验钢种S202和K202的饱和氮含量的实验值和由本文所推导的热力学计算模型的计算值的比较。从表4和图1可以看出,实验值比计算值略小,但是相差非常小,仅为0.0068%和0.0088%,也就是说,该热力学计算模型的计算值与实验结果能很好的吻合。这将为采用氮气增氮的合金化工艺来冶炼含氮不锈钢提供理论依据和实践的参考。

## 5 结论

(1) 在考虑了温度,合金成分,氮分压对氮在钢液中溶解度的影响,以及考虑在高合金成分(如[Cr])对氮的二阶相互作用系数的基础上,推导出了钢液中饱和氮含量的热力学计算模型:

$$\begin{aligned} \lg[\%N] = & \frac{1}{2} \lg \frac{P_N}{P^0} - \frac{188.052}{T} - 1.248 \\ & - \left( \frac{3280}{T} - 0.75 \right) \left\{ (0.13[\%C] + 0.047[\%Si] \right. \\ & - 0.02[\%Mn] + 0.007[\%S] + 0.045[\%P] \\ & + 0.05[\%O]) - 0.011[\%Mo] + 0.01[\%Ni] \\ & - 0.047[\%Cr] + 0.009[\%Cu]) \\ & \left. + \left( \frac{1.52}{T} - 5.3 \times 10^{-4} \right) [\%Cr]^2 \right\} \end{aligned}$$

(2) 通过在大气压下采用氮气增氮的实验证明,该热力学计算模型的计算值和实验结果能很好的吻合,该模型为采用氮气合金化冶炼含氮不锈钢过程中氮含量的控制提供了理论依据。

## 参考文献

- 1 Anne Satir-Ucoex, Heinrich K Feichtinger, Markus O Spiegl. 高压下氮在铸钢和铁基合金中的溶解特性. 见: 高氮钢译文集, 1990; 120
- 2 卢永, 张士岩. 氮在液态铁合金中溶解度的影响因素. 铁合金, 2005, (5): 17
- 3 曲英. 炼钢学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980; 96
- 4 黄希祐. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1997; 37, 55
- 5 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984; 519
- 6 石井不二夫, 万谷志郎, 不破祐. 铁と鋼, 1982, 68; 946

# 430 铁素体不锈钢 TiN-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合核心 形核细化凝固组织的研究\*

史彩霞 李战军 成国光

赵 沛

(北京科技大学)

(钢铁研究总院)

**摘 要:** 从理论上研究了 TiN-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合核心在 430 铁素体不锈钢液中析出的热力学条件。通过真空感应炉对比试验考察了不同溶解铝条件下, 430 铁素体不锈钢凝固组织的差异。发现: 当钢中溶解铝含量低于 0.005%, 凝固组织可以得到较高的等轴晶比例。所发现的复合核心大小为 1~3 μm 左右, 单位面积复合核心个数为 50~150 个/mm<sup>2</sup>。

**关键词:** 氮化钛 氧化钛 热力学 430 不锈钢

## Study of the Solidification Structure Refining of 430 Ferrite Stainless Steel with Complex Nucleus of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN

Shi Caixia Li Zhanjun Cheng Guoguang

(University of Science and Technology Beijing)

Zhao Pei

(Central Iron and Steel Research Institute)

**Abstract:** The thermodynamics of complex nucleus of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN precipitation in liquid steel of 430 ferrite stainless steel has been calculated to find out the condition of TiN precipitation during the initial solidification stage. The difference of solidification structure of 430 ferrite stainless steel has been discussed through the comparative tests of vacuum induction furnace melting with different contents of free Al. It is found that, the complex nucleus of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN also can refine the solidification structure of 430 ferrite stainless with low Ti and free Al content (Al < 0.005%), the size of the complex nucleus of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN precipitates is 1~3 μm and the number of the complex nucleus of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN is about 50-150/mm<sup>2</sup>.

**Keywords:** titanium nitride (TiN) titanium oxide (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) solidification thermodynamics 430 ferrite stainless steel

## 1 引言

铁素体不锈钢是一种无镍和少镍的不锈钢, 其最有代表性的钢种就是 430 铁素体不锈钢。由于其耐腐蚀、耐压等优良性能以及价格便宜使它在某些领域内代替价格昂贵的奥氏体不锈钢。现在 430 铁素体不锈钢被用于厨具、工具、汽车和食品工业等多种领域, 尤其广泛的用于化工行业的化学试剂容器和工业设备。“起皱”是 430 铁素体不锈钢加工过程中的最大的一个缺陷, 它不仅影响了成型部件的外观, 同时在成型过程中成为内裂纹, 严重危害部件的质量。“起皱”严重影响了 430 铁素体不锈钢的使用范围, 研究发现, 铁素体不锈钢起皱的严重程度与其凝固组织密切相关。改善 430 铁素体不锈钢的凝固组织, 提高其等轴晶比

例可以有效的降低铁素体不锈钢成型过程中的起皱缺陷<sup>[1~2]</sup>。从目前国外在该领域的研究进展来看, 利用 TiN 作为非均质形核核心细化不锈钢凝固组织主要有两种工艺路线。第一种是“高钛”工艺。即控制钢液中有极低的溶解氧含量, 合理的氮含量和较高的钛含量<sup>[3]</sup>。使钢液中有较高的 [%Ti][%N] 浓度积, 促进 TiN 在钢液凝固初期析出, 并在凝固的过程中作为异质核心细化钢的凝固组织。第二种是“低钛”工艺。控制不锈钢中有一定量的溶解氧, 一定量的氮和较少量的钛。使得凝固初期先形成氧化物, 然后以氧化物作为基底, 在氧化物的表面形成 TiN, 从而得到氧化物与 TiN 复合核心, 起到细化钢凝固组织的效果。本文主要从第二种工艺着手, 从热力学方面出发考察钢液中 Ti-N-O-Al 的热力学关系, 并通过试验考察了不同溶解



铝含量对 430 铁素体不锈钢凝固组织细化的效果,并分析复合核心的形态及分布,为确定形成复合核心最佳钢液条件提供理论依据。

## 2 Ti-O-N-Al 在钢液中的相关热力学关系

### 2.1 铝和氧的关系

本研究考虑钢液中 [O] 的含量由铝控制,所以钢液中存在铝控氧的关系:

$$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = (\text{Al}_2\text{O}_3)_{(s)} \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -1202070 + 386.28 T / \text{J} \cdot \text{mol} \quad (2)$$

$$K = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3(s)}}{a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{O}]}^3} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{f_{\text{Al}}^2 f_{\text{O}}^3 [\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3} \quad (3)$$

式中  $f_{\text{Al}}$ ——钢液中铝的活度系数;

$f_{\text{O}}$ ——钢液中氧的活度系数;

$[\% \text{Al}]$ ——钢液中铝的质量分数;

$[\% \text{O}]$ ——钢液中氧的质量分数。

计算结果如图 1 所示。

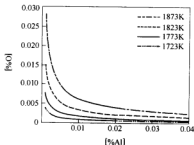


图 1 钢液中  $[\% \text{Al}]$   $[\% \text{O}]$  关系图

图 1 为 430 铁素体不锈钢钢液中不同温度时  $[\% \text{Al}]$   $[\% \text{O}]$  关系图。从该图中得知,在一定温度下,随着  $[\% \text{Al}]$  含量的增大,  $[\% \text{O}]$  含量不断下降,通过控制钢液中  $[\% \text{Al}]$  的含量就可以控制  $[\% \text{O}]$  的含量在要求的范围内。例如,钢液温度为 1873 K 时,当  $[\% \text{Al}] > 0.02$  时,  $[\% \text{O}] < 0.005$ 。而当  $[\% \text{Al}]$  不变时,随着温度的降低,钢中  $[\% \text{O}]$  含量也不断下降。例如,当  $[\% \text{Al}] = 0.01$ , 1873 K 时  $[\% \text{O}]$  含量为 0.006;而钢液温度为 1773 K 时,  $[\% \text{O}]$  含量为 0.0017。

### 2.2 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成的热力学条件

钢液中有钛、氧存在时,会生成 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子。反应方程式如下:



$$\Delta G^\circ = -8.314 \times T \times \ln 10^{\frac{5690}{T} - 18.08} \quad (5)$$

$$\Delta G = -8.314 \times T \times \ln 10^{\frac{5690}{T} - 18.08} + RT \ln \frac{a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}}{a_{[\text{Ti}]}^2 a_{[\text{O}]}^3} \quad (6)$$

式中  $T$ ——钢液温度;

$a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$ ——钢液中 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活度;

$a_{[\text{Ti}]}$ ——钢液中钛的活度;

$a_{[\text{O}]}$ ——钢液中氧的活度。

综合考虑到  $[\% \text{Al}]$   $[\% \text{O}]$  关系可以得到不同钛含量时 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成吉布斯自由能。

图 2 为不同钛含量时, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成吉布斯自由能随钢液中铝含量的变化。可以看出,钛含量不变时,随着铝含量的增加, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成吉布斯自由能值变大, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成能力降低;当铝含量不变时,随着钛含量的增大, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成吉布斯自由能值变小, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成能力增大。所以可以通过控制铝的含量控制 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的析出。例如,  $[\% \text{Ti}] = 0.1$  时,  $[\% \text{Al}] < 0.1$  时才能析出 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子,当  $[\% \text{Ti}] = 0.2$  时,  $[\% \text{Al}] < 0.125$  时才能析出 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子,当  $[\% \text{Ti}] = 0.3$  时,  $[\% \text{Al}] < 0.15$  时才能析出 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子。

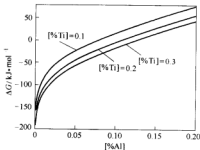


图 2 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成吉布斯自由能

### 2.3 TiN 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的竞争析出关系

钢液中同时有 Ti、N、O 存在时,存在 TiN 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的竞争析出关系。本研究希望利用 TiN-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合核心,就必须知道钢液中 TiN 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析出关系。综合考虑 TiN 在凝固前沿析出的热力学计算<sup>[3]</sup>和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在凝固前沿析出的热力学计算得到图 3。

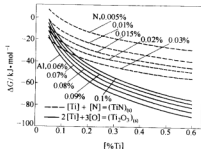


图 3 TiN 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吉布斯自由能

图3描述了低铝(0.06%~0.1%)时TiN和 $Ti_2O_3$ 竞争析出的一般规律。从图中可以看出, $Ti_2O_3$ 的析出能力是由铝控制的。随着铝含量的增大,钢液中氧含量降低,相同钛含量下, $Ti_2O_3$ 的生成能力降低;而当铝含量不变时,随着钛含量的增加 $Ti_2O_3$ 的生成能力增大。例如,当 $\%Ti > 0.14$ , $\%Al < 0.8$ , $\%N$ 在0.005~0.03之间时, $Ti_2O_3$ 的生成能力强于TiN的生成能力,钢液凝固前沿析出的为 $Ti_2O_3$ 粒子。随着反应的进行,钛和溶解氧含量不断降低,当钢液中 $\%Ti < 0.14$ 时,如氮含量不变,TiN的生成吉布斯自由能负于 $Ti_2O_3$ 的生成吉布斯自由能,TiN粒子析出并依附在先析出的 $Ti_2O_3$ 粒子表面生长成为复合核心。

因此,要控制复合核心的析出,必须要综合Ti、O、N和Al来考虑钢液的成分。

### 3 凝固细化试验研究

#### 3.1 试验方法

基于热力学计算的结果,本文采用不同的实验方

法探索在430铁素体不锈钢中TiN细化钢凝固组织的效果。实验在6.5 kg真空感应炉上完成。实验包括的步骤为:铁素体不锈钢的制备,浇铸,加钛处理,宏观和微观组织观察等工序。试验中控制 $[\%C] < 0.01$ , $[\%S] < 0.001$ , $[\%N]$ 的范围为0.023~0.025(均为质量百分数);控制出钢温度在1600~1650℃之间。钢种为430铁素体不锈钢。

#### 3.2 试验结果

图4为在钢液中加入了不同含量的金属铝进行对比试验中最有代表性的部分试验结果。

通过对图4中各铸锭的分析,得到图5。从图5可以看出,在本次试验中,当钢中溶解铝含量为0.006%时,凝固组织中中等轴晶比例仅为1.7%;当钢中溶解铝含量为0.0052%时,钢中等轴晶比例为25.2%;而当钢中溶解铝含量为0.0046%时,钢中等轴晶比例高达33.3%。所以在低钛工艺下,要得到较高的等轴晶比例钢中的溶解铝含量要低于0.005%。



1号样: $Al_{(O)}0.0046\%$  2号样: $Al_{(O)}0.0060\%$  3号样: $Al_{(O)}0.0052\%$

图4 不同铝含量条件下凝固组织的变化

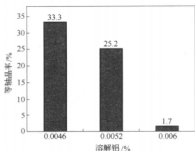


图5 等轴晶比例随钢中溶解铝的变化

#### 3.3 $(TiO_x + TiN)$ 复合核心形核的形态和分布

图6为低钛高溶解氧工艺下夹杂物形貌和能谱

图。可以看出,低钛高溶解氧时,钢中夹杂物形状也很规则。从扫描电镜图上可以看出,粒子中心颜色较深,A点即为颜色较深的中心部位,由能谱图推测该点以 $(Ti)_x(O,N)_y + TiN$ 复合夹杂物为主;边缘颜色较浅,B点即为边缘颜色较浅部位,由能谱图推测该点以TiN夹杂物为主。这些粒子的尺寸基本都在1~3  $\mu m$ 左右。

图7为低钛高溶解氧(1号样)情况下,钢中夹杂物分布图。由于钛含量低,夹杂物的数量同高钛低溶解氧工艺相比明显变少。钢锭平均面积上TiN粒子个数为50~150个/ $mm^2$ 。

### 4 结论

本文在TiN能作为异质形核核心细化430铁素体

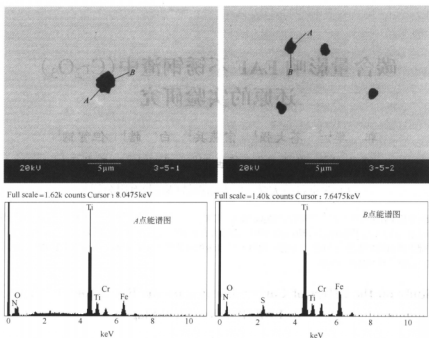


图6 低铝下钢中夹杂物形态特征

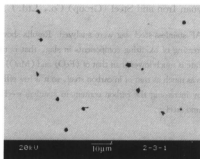


图7 低钛高溶解氧下钢中夹杂物分布

不锈钢凝固组织的基础上,探讨了 TiN 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的复合核心对细化 430 凝固组织的效果。研究表明,低铝、低钛工艺下,溶解氧含量高,钛的析出物以 (Ti)<sub>2</sub>(O,N)<sub>2</sub> + TiN 复合夹杂物为主,当钢中的溶解铝含量要低于 0.005% 时,这类复合核心能作为异质核心起到细化凝固组织的效果;这些粒子的尺寸基本都在 1~3 μm 左右,钢锭平均面积上 TiN 粒子个数为 50~150 个/mm<sup>2</sup>。

## 参考文献

- 1 吉田修二,田中男次,小池正夫. Ti 添加フェライト系ステンレス鋼板の表面疵およびリッジの改善. CAMP-ISIJ, 1990, 3: 245
- 2 Behr Oetuz, Matway R, Fruehan R J. Thermodynamics of inclusion formation in Fe-Cr-Ti-N alloys. Metallurgical Submitted and Materials Transactions B., 1995, 26B: 563~567
- 3 史彩霞,成国光,李战军,等. 430 铁素体不锈钢 TiN 形核细化凝固组织的研究. 稀土学报研究, 2006, 10: 423~426
- 4 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984
- 5 Lee Seung-beom, Choi Ju-hun, Jung Sung-mo. Aluminum deoxidation equilibrium in liquid Fe-16 pct Cr alloy. Metallurgical and Materials Transactions B., 2005, 6(36B): 414~416
- 6 王明林. 低碳钢凝固过程含钛析出物的析出行为及其对凝固组织影响的机理研究. [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2003
- 7 成国光,王明林,杨新娥,等. 低碳洁净钢氧化钛细化凝固组织的研究. 见: 冶金研究(2003 年). 北京: 冶金工业出版社, 2003: 147~153

# 碳含量影响 EAF 不锈钢渣中( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 还原的实验研究

郭 华<sup>1,2</sup> 苍大强<sup>1</sup> 宗燕兵<sup>1</sup> 白 皓<sup>1</sup> 但智钢<sup>1</sup>

李志斌<sup>2</sup> 范光伟<sup>2</sup> 薄世明<sup>2</sup> 刘明生<sup>2</sup> 王贵平<sup>2</sup>

(1 北京科技大学 2 太原钢铁(集团)有限公司)

**摘 要:** 分析了含碳量对 EAF 不锈钢渣中( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )还原的影响。实验结果表明,当炉渣中( $\text{FeO}$ )和( $\text{MnO}$ )氧化性物质含量降低后, ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )才开始被还原,即( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )的还原过程存在着孕育期。在 0.1 MPa 压力下,不锈钢的 $[\%C][\%O]$ 浓度积是普碳钢的 7 倍,通过含碳量影响渣—钢间 $[O]$ 平衡分配来提高( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )还原率的效果不如普碳钢明显。

**关键词:** EAF 不锈钢渣  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

## Study on the Effect of Carbon Content on the Reduction of ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) in EAF Stainless Steel Slag

Guo Hua<sup>1,2</sup> Cang Daqiang<sup>1</sup> Zong Yanbing<sup>1</sup> Bai Hao<sup>1</sup> Dan Zhigang<sup>1</sup>

Li Zhibin<sup>2</sup> Fan Guangwei<sup>2</sup> Bo Shiming<sup>2</sup> Liu Mingsheng<sup>2</sup> Wang Guiping<sup>2</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Taiyuan Iron and Steel (Group) Co., Ltd.)

**Abstract:** Effects of carbon content on the reduction of ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) in EAF stainless steel slag were analyzed. Results show that the starting of reduction of chromium oxide results from the decreasing of oxidizing components in slag, that is to say, reduction of ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) has a pronounced incubation period and the rate is much lower than that of ( $\text{FeO}$ ) and ( $\text{MnO}$ ). Under the condition of 1 atm,  $[\%C][\%O]$  in stainless steel is 7 times as much as that of in carbon steel, so it is less efficiently than carbon steel to increase the reduction ratio of ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) by increasing the carbon content in stainless steel, which affects of the balance distribution ratio of oxygen between slag and steel.

**Keywords:** EAF stainless steel slag  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

## 1 引言

不锈钢冶炼过程的配碳量取决于钢种的要求。碳素主要来源于氧煤燃烧、碳素铬铁、海绵铁、增碳剂、电极损耗,经燃烧、气化反应后渗入到炉渣和钢水中。在废钢熔化期,为了加快熔化速度,常常向熔池中吹入氧气,通过元素氧化放热达到快速助熔的目的,其中较为有效的工艺有氧煤燃烧,即通过外加物理热来提高钢水温度。初炼炉配碳量往往超过产品所允许的含碳量,从 Fe-C 合金相图来看<sup>[1]</sup>,含碳量提高可以使以铁为基的不锈钢熔化温度降低,同时,从埃林汉—理查森图<sup>[2]</sup>来看,提高不锈钢中 $[C]/[Cr]$ 比,则可以适量降低氧化转化温度,使得吹氧时能在较低温度下就转为碳的氧化,从而保护铬元素免于烧损,即 C-Cr 竞争氧化问题。加入炉内的碳,多数发生 C-O 气化反应,也有部

分溶解于钢、渣中,进一步起到还原剂的作用,还原渣中氧化物。

用碳还原渣中( $\text{FeO}$ )和( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ),只有当( $\text{FeO}$ )被充分还原后,形成液态大量的 Fe-C 合金相, ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )的还原才能进行。其原因是当( $\text{FeO}$ ) $>1.5\% \sim 2.0\%$ , FeO 还原反应的活化能约为 87.5 kJ/mol,铬氧化物还原反应的活化能高达 201 kJ/mol,而当( $\%FeO$ )降低到一定程度后,其反应活化能增加到 369 kJ/mol<sup>[3,4]</sup>。本实验测试和分析了 EAF 不锈钢、渣中残余碳和氧化物的含量,得到了碳含量与渣中( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )的直接关系。

## 2 实验与结果

实验采用硅钼炉熔化不锈钢氧化末期钢与渣样。试样放入刚玉坩埚,外套石墨坩埚,入炉。将温度升高到 1600℃,待钢样熔化后加入渣样,考虑到过程中搅

拌时钢棒带渣,渣钢比取 1:5。渣样熔化开始加入实验造渣、碳化物还原剂。按硅钼炉操作要求进行升温、冷却,通入保护性气体氩气。按设定工艺条件进行加料、搅拌与取样。

图 1~图 4 为钢中碳含量与渣中  $(\text{FeO})$ 、 $(\text{MnO})$ 、 $(\text{FeO} + \text{MnO})$  和  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  的关系。可见,碳对渣中  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  的还原作用是通过渣中  $(\text{FeO})$  和  $(\text{MnO})$  与钢中  $[\text{O}]$  的平衡作用来实现的。当渣中碳含量增加到 2% 时,渣中  $(\text{FeO})$  和  $(\text{MnO})$  分别可以下降到 2% 和 1% 左右,渣中总的氧化性物质含量约为 3%,  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  则可以下降到 4%。通常初炼炉钢中碳含量保持在 1.5%~1.6%,这样渣中  $(\text{FeO})$  和  $(\text{MnO})$  分别为 3.0% 和 2.5%,氧化性物质总含量约为 5%,  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  可以降低到 7%。

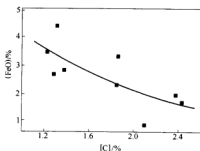


图 1  $(\text{FeO})$  随着  $[\text{C}]$  含量的变化

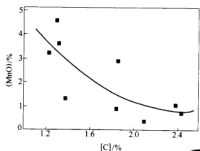


图 2  $(\text{MnO})$  随着  $[\text{C}]$  含量的变化

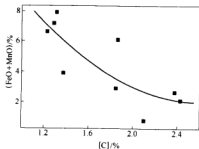


图 3  $[\text{C}]$  含量对  $(\text{FeO} + \text{MnO})$  的影响

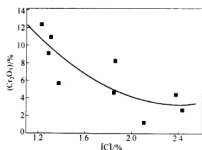


图 4  $[\text{C}]$  含量对  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  的影响

### 3 分析讨论

#### 3.1 炉渣氧化性分析

在钢—渣界面  $(\text{MO}) = [\text{M}] + [\text{O}]$  进行反应,当炉渣和金属液接触时,熔渣作为氧的传递媒介,将渣中氧化铁、氧化锰中的氧按照分配定律传入钢液中。钢液中易氧化元素铬等与钢液中氧结合成为铬氧化物进入渣中。

当含氧的炉气与熔渣接触时,  $(\text{FeO})$  被氧化成  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)^{[5]}$ ,从熔渣表面扩散到与金属液的交界面,被金属  $[\text{Fe}]$  还原成  $(\text{FeO})$ 。  $(\text{FeO})$  通过分配定律进入金属液中,成为游离的  $[\text{O}]$ 。  $[\text{O}]$  将钢液中熔解的金属元素氧化为相应的金属氧化物进入炉渣。

#### 3.2 钢中 $[\text{C}][\text{O}]$ 浓度积

对于  $[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO}_{(\text{g})}$ ,在一定的温度、压力下,  $[\text{C}][\text{O}]$  是一个常数。  $[\text{C}]$  增加,则  $[\text{O}]$  降低,这就打破了  $(\text{MO}) = [\text{M}] + [\text{O}]$  反应平衡,从而降低  $(\text{MO})$ ,反过来降低  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 。当然,钢种一定的情况下,钢中所允许含有的碳含量也是有一定限制的。

表 1 为  $p_{\text{CO}} = 0.1 \text{ MPa}$  (1 atm) 时,含铬钢中的  $[\text{C}][\text{O}]$ 。从表 1 可见,在相同的温度和氧含量下,不锈钢中  $([\text{Cr}] > 15\%)$  平衡时的  $[\text{C}][\text{O}]$  是碳素钢的 7 倍以上<sup>[6]</sup>,因此,在常压下,仅由碳作为还原剂脱氧的效果不会很好。

#### 3.3 温度和碳含量的影响

从 C-Cr 相图(图 5)来看<sup>[7]</sup>,1650℃下,在不锈钢中碳饱和的情况下,  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  与碳反应生成固相  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,若碳仍饱和,则可继续与  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  反应生成  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 。由于固相  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  成核困难,也会延长  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  还原反应的孕育期。由此看出,过高的含碳量对于  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  的还原不一定有利。

表1  $p_{CO}=0.1\text{ MPa}$  时,含铬钢中的 $[\%C][\%O](\times 10^3)$ 

温度/℃	1500	1600	1700	1800	1900
$[\%Cr]$					
0	1.86	2.00	2.18	2.32	2.45
1	2.15	2.30	2.50	2.65	2.82
2	2.45	2.63	2.87	3.05	3.22
5	3.72	4.00	4.36	4.64	4.90
10	7.42	8.00	8.70	9.20	9.80
15	13.30	14.20	15.50	16.60	17.50
20	23.00	25.00			31.00

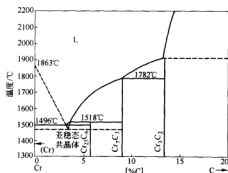


图5 C-Cr相图

#### 4 结论

(1) 不锈钢渣中氧化物的还原顺序首先是(FeO)和(MnO)被还原,当 $(\%FeO)$ 和 $(\%MnO)$ 降低到一定水平后, $(Cr_2O_3)$ 的还原才能进行,也就是说,渣中 $(Cr_2O_3)$ 的还原滞后于(FeO)和(MnO)的还原。

(2) 常压下,不锈钢中 $[\%C][\%O]$ 浓度积7倍于普碳钢,因此,可以通过 $[\%C]$ 的提高,降低炉渣氧化性,从而有利于 $(Cr_2O_3)$ 的还原,但其作用低于普碳钢。

(3) 碳含量过高,会因生成固体 $Cr_{23}C_6$ 和 $Cr_7C_3$ 而阻滞 $(Cr_2O_3)$ 的还原。

#### 参考文献

- 1 黄希枯. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980
- 2 李文超. 冶金与材料物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- 3 Gormerup M, Lahiri A K. Reduction of electric arc furnace slags in stainless steelmaking, part 1 observation. Ironmaking and Steelmaking, 1998, 25(1): 317~322
- 4 Gormerup M, Lahiri A K. Reduction of electric arc furnace slags in stainless steelmaking, part 2 mechanism of  $Cr_2O_3$  reduction. Ironmaking and Steelmaking, 1998, 25(5): 382~386
- 5 张家云, 邢献然, 宋波, 等. 冶金物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2004
- 6 徐匡迪. 不锈钢精炼. 上海: 上海科学技术出版社, 1985
- 7 Massalski T B, ed. Binary Alloy Phase Diagram, Vol. 1. Metals Park, OH, ASM, 1986

# 管线钢洁净度研究

韩丽娜 包燕平 李太全 刘建华

(北京科技大学)

任毅 陈付振 张 帅

(鞍钢股份有限公司)

**摘 要:** 针对采用 LD—RH—LF—CC 工艺生产的 X70 管线钢出现的质量问题,在不同工艺阶段进行取样,采用常规化学分析、扫描电镜、金相显微镜等研究方法,分别从夹杂物的形貌、成分、大小、数量以及试样中的总氧量和氮含量等方面进行观察、分析和评价。结果表明, RH—LF 工艺脱氧脱氮效果很好, LF 中喂硅钙线效果不理想。这一研究结果为提高管线钢质量提供了依据。

**关键词:** 管线钢 夹杂物 洁净度

## Research the Purity of Pipeline Steel

Han Lina Bao Yanping Li Taiquan Liu Jianhua

(University of Science and Technology Beijing)

Ren Yi Chen Fuzhen Zhang Shuai

(Anshan Iron and Steel Group Co.)

**Abstract:** This paper aims at the quality problems of the pipeline steel produced by LD—RH—LF—CC. Samples have been taken from liquid steel at different process and analyzed by normal chemical analysis, SEM. The morphology, composition and the size of the inclusions as well as the T[O] and [N] have been observed, analyzed and evaluated. It concluded that the effects of deoxidation and denitrification in RH—LF are good, the feeding of Si—Ca didn't get a good effect. It provides theoretical basis for the improvement of the pipeline steel quality.

**Keywords:** pipeline steel inclusions purity

## 1 引言

我国管道建设正处于大力发展阶段,因此管线钢的发展也非常迅速。20 世纪 50—70 年代管线钢主要采用 A3 钢和 16Mn 钢,70 年代后期和 80 年代采用从日本进口的 TSS2K 钢(相当于 X52 级钢),90 年代管线钢主要采用的 X52、X60、X65 级热轧板卷主要由宝钢和武钢生产供应。“八五”期间成功研制和开发了 X52—X70 级高韧性管线钢,并逐步得到广泛应用。西气东输工程采用了 X70 级管线钢,同时对管线钢的品种、规格和质量也提出了越来越高的要求。影响其性能的一个重要方面就是洁净度,追求超高洁净度是研究管线钢的一个重要课题<sup>[1]</sup>。为了摸清现有工艺条件下 X70 管线钢的生产水平,分析管线钢中非金属夹杂物的类型、来源,进一步提高管线钢质量,通过试验对

采用 LD—RH—LF—CC 工艺生产的 X70 管线钢的洁净度和钢中非金属夹杂物展开了系统的分析研究,为提高管线钢的质量提供了依据。

## 2 试验用 X70 管线钢的生产工艺流程

本次试验 X70 管线钢生产的工艺流程为 LI—RH—LF—CC。首先进行铁水喷吹镁粉顶处理,然后在 100 t 顶吹转炉进行冶炼,炉后钢包底吹氩气,喂入合金调整成分和最终脱氧。转炉出钢后由钢水包运至 RH 脱气。之后运至 LF 精炼工位,LF 精炼开始前,向钢水中喂入铝线进行深脱氧,LF 精炼后向钢水喂入硅钙线进行夹杂物球化处理。连铸阶段钢包至中间包采用长水口保护浇铸,中间包至结晶器采用浸入式水口保护浇铸。

### 3 研究方法

#### 3.1 取样方法

试样采用 LD—RH—LF—CC 工艺路线生产的 X70 管线钢, 在一个浇次中从第一炉开始, 连续取六炉试样, 取样地点分别为: 转炉、RH、LF、中间包、铸坯。

#### 3.2 夹杂物分析方法

所取各工序的钢水试样用线切割成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的金相试样, 经过粗磨、细磨和抛光制成金相试样。观察夹杂物的数量及尺寸分布用 640 倍 Jenavert 显微镜连续观察 100 个视场。根据统计结果计算显微夹杂物数量, 并用  $I$  来表示, 计算公式如下:

$$I = \frac{\sum(d_i n_i)}{N \pi B D^2 / 4} \quad (1)$$

式中  $I$ ——位面积上相当于当量直径  $B$  的夹杂的个数, 个/ $\text{mm}^2$ ;

$B$ ——当量直径, 本计算中  $B = 7.5\text{ }\mu\text{m}$ ;

$d_i$ ——同级别夹杂物的平均直径, 对  $0 \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.5 \sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.0 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $> 20\text{ }\mu\text{m}$  不同尺寸范围的夹杂物  $d_i$  分别为  $1.25\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3.75\text{ }\mu\text{m}$ 、 $7.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、 $30\text{ }\mu\text{m}$ ;

$n_i$ ——不同级别夹杂物个数;

$D$ ——显微镜的视场直径, 倍数为 640 倍时,  $D = 300\text{ }\mu\text{m}$ ;

$N$ ——试样观察视场数, 本试验为 100 个。

夹杂物的形貌、尺寸及化学组成使用高低真空扫描电镜 JSM-6480LV, 用扫描电镜对夹杂物的形貌进行观察并拍照, 用电子探针(EDAX)对夹杂物成分进行定量分析。

#### 3.3 成分分析方法

对所取试样钻取  $2\text{ g}$  粉末, 在钢铁研究总院钢铁材料测试中心分析, 采用等离子质谱(ICP-MS)分析  $\text{Ca}$  含量。对所取试样切割棒状样在国家有色金属及电子材料分析测试中心采用气脉冲—红外—热导国标分析法测定钢中的  $\text{T}[\text{O}]$ 、 $[\text{N}]$  含量。

### 4 试验结果及分析

#### 4.1 金相试验结果及分析

由式(1)计算出 LD—RH—LF—CC 工艺下生产的 X70 管线钢铸坯中显微夹杂物数量  $I$  平均值为  $2.62$  个/ $\text{mm}^2$ 。

由试验过程中的统计结果可以得出, 在 LD—

RH—LF—CC 工艺条件下生产的 X70 铸坯中的显微夹杂物的尺寸  $\leq 2.5\text{ }\mu\text{m}$  的占全部夹杂物的 72%,  $2.5 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  的夹杂物占 21%,  $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  的夹杂物占 6%, 而大于  $10\text{ }\mu\text{m}$  夹杂物仅 1% 左右。可见此工艺条件下显微夹杂物的尺寸多集中在  $0 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  左右。大型夹杂物可能是由于二次氧化或者保护渣的卷入。显微夹杂物的尺寸分布如图 1 所示。

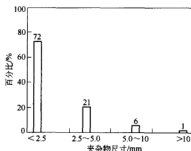


图1 显微夹杂物的尺寸分布

对 LD—RH—LF—CC 工艺生产的 X70 管线钢铸坯中显微非金属夹杂物通过扫描电镜观察并用能谱分析其成分, 结果显示 X70 铸坯中显微非金属夹杂物主要分为钙铝酸盐与  $\text{MnS/CaS}$  的复合夹杂物, 所占比例为 88%, 主要呈球状, 尺寸均小于  $5\text{ }\mu\text{m}$ , 并且几乎全部夹杂物中都含有  $\text{Mg}$ ; 还有一定数量的钙铝酸盐夹杂, 所占比例为 9%, 主要呈球状, 尺寸较小, 在  $2 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  之间; 有个别的氧化铝夹杂所占比例为 3%。这是由于 LF 中喂入硅钙线将不规则的氧化铝夹杂变为液态球形夹杂<sup>[2]</sup>。各类夹杂物所占比例如图 2 所示。

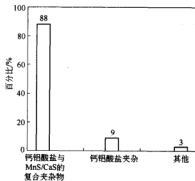


图2 各类夹杂物所占比例

LF 精炼结束前对钢水进行钙处理, 利用  $\text{CaO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  间强的结合能力, 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物转变为低熔点的钙铝酸盐夹杂物, 防止水口黏结堵塞。试验结果表明, 喂线钙处理后, 钢中绝大多数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  类夹杂物已转变为  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  类夹杂物或  $\text{CaO-CaS-Al}_2\text{O}_3$  等复合夹



杂物。典型夹杂物形貌如图3所示。图3中典型夹杂

物组成如表1所示。

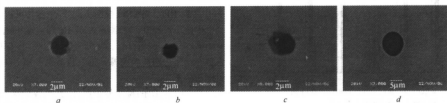


图3 典型夹杂物形貌

表1 图3中典型夹杂物的组成(%)

图3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	CaO	MnO	MgO
a	57.12	2.94	2.74	32.23	4.63	0
b	52.27	0	0.71	29.04	0	16.97
c	49.07	0	0	52.77	0	5.12
d	75.56	0	0	24.58	0	0

综上所述,由LD—RH—LF—CC工艺生产的管线钢铸坯中夹杂物的数量、尺寸、形貌、成分可以得出以下结论:

(1) 铸坯中显微夹杂物数量少,  $I$  平均值为 2.62 个/mm<sup>2</sup>。

(2) 显微夹杂物的尺寸小,有 93% 小于 5 μm。

(3) 显微夹杂物主要为钙铝酸盐与 MnS/CaS 的复合夹杂物和钙铝酸盐夹杂。夹杂物中 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值在 0.32~2.16 之间,平均值为 1.15,对应钙铝酸盐夹杂物相为 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共存的钙铝酸盐夹杂物,且大部分为 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。因为向钢水中喂入硅钙线的主要目的是将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物变性处理成为钙铝酸盐,其关键是控制钙铝酸盐的生成类型。有研究表明,在钙处理过程中,随着钙加入量的增加,钙铝酸盐中 CaO 含量增加,其熔点趋于下降。当 CaO 含量达到 48% 时生成 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 其熔点最低 1455℃。在连铸温度下 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为液态,是钙处理最希望得到的物质<sup>[2]</sup>。

## 4.2 钙处理效果评价

当钙加入到钢液后,一部分溶解到钢液中,一部分挥发损失掉,其余的被夹杂物及炉渣炉衬所消耗,钢液中的溶解钙与钢中夹杂物的钙量之和称为总钙[Ca]<sub>T</sub>,并把钢液中的[Ca]<sub>T</sub>与加入的总钙量之比称为钙的收得率。公式如下:

$$[\text{Ca}]_T = [\text{Ca}]_{\text{ds}} + [\text{Ca}]_{\text{inc}} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{Ca}} = \frac{[\text{Ca}]_T}{[\text{Ca}]_{\text{add}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中  $[\text{Ca}]_{\text{ds}}$ ——钢液中溶解钙含量;

$[\text{Ca}]_{\text{inc}}$ ——夹杂物中钙含量;

$[\text{Ca}]_{\text{add}}$ ——加入总钙含量。

可用钢液中的溶解钙代替总钙[Ca]<sub>T</sub>。由于钢水中总钙[Ca]<sub>T</sub>随钢水的静置时间的延长不断变化,因此钙的收得率的计算依不同时间[Ca]<sub>T</sub>不同。本试验采用 LF 钙处理后 [Ca]<sub>T</sub> 量进行计算。计算结果如表 2 所示。

表2 钙收得率(%)

炉号	喂钙前 [Ca] <sub>T</sub> /%	喂钙后 [Ca] <sub>T</sub> /%	[Ca] <sub>add</sub> /%	$\eta_{\text{Ca}}$ /%
1号	<0.0005	0.0010	0.0168	4.46
2号	0.0006	0.0010	0.0168	2.38
3号	0.0005	0.0024	0.0168	11.31
4号	<0.0005	0.0012	0.0168	5.65
5号	<0.0005	0.0046	0.0168	25.89
6号	0.0006	0.0012	0.0168	3.57

由表可以看出 LF 炉钙处理后钢中 [Ca]<sub>T</sub> 含量在 0.0010%~0.0046% 之间,平均值为 0.0019%,但是钙收得率变化较大,最大相差 23.51%,说明喂线过程操作不稳定,尤其是 2 号炉次,钙的收得率仅为 2.38%,说明喂入钢中的 Si-Ca 线几乎没有增加钢中的 [Ca]<sub>T</sub> 含量,造成生产成本上的浪费。

## 4.3 T[O]、N 含量分析

所取各工序六炉试样钢中溶解氧含量如表 3 和图 4 所示;氮含量如表 4 和图 5 所示。

表3 各工艺环节钢液中 T[O]变化(%)

炉号	LD终点	RH前	RH后	LF前	LF后	中间包	铸坯
1号	0.050	0.100	0.092	0.0033	0.0025	0.0017	
2号	0.061	0.078	0.062	0.0092	0.0022	0.0025	
3号	0.052	0.058	0.050	0.0054	0.0031	0.0026	0.0025
4号		0.089	0.074	0.0046	0.0028	0.0022	0.0014
5号	0.028	0.096	0.073	0.0074	0.0024	0.0030	0.0020
6号	0.059	0.076	0.062	0.0056	0.0020	0.0028	

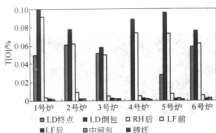


图4 各工艺环节钢液中T[O]比较

表4 各工艺环节钢液中[N]含量变化(%)

炉号	LD终点	RH前	RH后	LF前	LF后	中间包	铸坯
1号	0.0012	0.0046	0.0044	0.0036	0.0042	0.0046	
2号	0.0010	0.0027	0.0027	0.0020	0.0028	0.0024	
3号	0.0010	0.0014	0.0013	0.0012	0.0028	0.0030	0.0032
4号		0.0035	0.0030	0.0020	0.0038	0.0046	0.0046
5号	0.0008	0.0020	0.0018	0.0014	0.0037	0.0037	0.0036
6号	0.0009	0.0016	0.0010	0.0009	0.0016	0.0019	

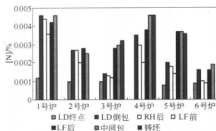


图5 各工艺环节钢液中[N]含量比较

综上所述,六炉试样各工序钢中T[O]和[N]含量的变化得出以下结论:

(1) LD工序: LD终点的平均[N]为0.0010%, RH前平均[N]为0.0026%,增加0.0006%。这是由于本次试验采用沸腾出钢,氧含量平均远高于

0.02%,所以在出钢过程钢液从空气吸入氮原子的机会很小。

(2) RH工序: RH根据不同原始[N],可以脱氮也可以增氮。1600℃时钢液在67Pa真空度平衡的[N]为0.0010% (10ppm),当原始[N]高于0.0010% (10ppm)时,钢液能脱氮。由试验结果可知RH脱氮率平均为12.08%。

(3) LF工序:除1号炉次外,其他各炉次LF处理前后T[O]含量下降很大,平均从0.0018%到0.0070%,说明LF工序中喂入铝线脱氧效果很好。

(4) 中间包:钢包到中间包采用长水口保护浇注,从试验结果看出从钢包到中间包钢液中T[O]含量1号炉次、3号炉次和4号炉次降低,其他三炉升高,总体来看T[O]含量平均降低0.0002%,说明保护浇注效果好<sup>[3]</sup>。

(5) 铸坯:从中间包到结晶器采用浸入式水口保护浇注,从试验结果看出中间包到铸坯T[O]和[N]含量都稍稍降低,说明中间包冶金效果很好。铸坯中平均T[O]含量为0.0019%, [N]含量为0.0038%。

## 5 结论

通过采用LD—RH—LF—CC工艺生产的X70管线钢试样进行分析检测,可以得出以下结论:

(1) RH—LF精炼工艺脱氧脱氮效果较好。

(2) 铸坯中显微夹杂物数量少,  $I = 2.62$  个/ $\text{mm}^2$ ; 尺寸小,有93%小于 $5\mu\text{m}$ ;主要为钙铝酸盐与MnS/CaS的复合夹杂物和钙铝酸盐夹杂,有极少量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂。但是铸坯中钙铝酸盐夹杂物相为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 共存的钙铝酸盐夹杂物,且大部分为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。由此可见,LF中喂硅钙线处理效果不理想。

## 参考文献

- 蔡开科,等.连续铸钢原理与工艺.北京:冶金工业出版社,2005
- 董耀仁,刘新华,等.钢中大型非金属夹杂物.北京:冶金工业出版社,1991
- 王新华,等译.洁净钢.北京:冶金工业出版社,2006

# 弹簧钢顶渣中 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$ 对夹杂物成分影响的热力学分析

陈志钦 王 郢 王新华

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:** 分析了 1873 K 温度下, 弹簧钢 60Si2Mn 钢液成分、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$  炉渣成分与钢中夹杂物成分的关系, 计算了达到平衡时的夹杂物成分。

**关键词:** 夹杂物成分 热力学  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$  渣

## Influence Research of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$ in Top Slag to Non-Metallic Inclusions Content of Spring Steel

Chen Zhiqin Wang Ying Wang Xinhua

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The relationship between the contents of the inclusions and the content of the spring steel of the 60Si2Mn, the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$  slag is analyzed at 1873 K, the contents of the inclusions at the equilibrium are calculated.

**Keywords:** inclusion thermodynamics  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$  slag

## 1 引言

弹簧需要承受多种形式的应力, 包括突然的过载, 对弹簧钢的力学性能、疲劳性能等有非常严格的要求<sup>[1]</sup>。夹杂物是影响弹簧性能的重要因素, 也是导致弹簧失效的主要原因之一。因此钢中夹杂物不但要求含量要低, 而且应控制其形状、粒度大小、成分。弹簧钢中控制夹杂物成分的主要目的是<sup>[2]</sup>:(1)促进夹杂物聚合长大, 提高炉渣对夹杂物的吸附作用;(2)提高弹簧性能, 减少表面缺陷、疲劳破坏、氢致裂纹、低温脆性等破坏的产生。

在假设钢液、炉渣和夹杂物之间的反应达到平衡的情况下, 夹杂物的成分是与温度、钢液成分和炉渣成分有关的函数。以 60Si2Mn 弹簧钢为例, 计算了一定温度、钢液成分和  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$  五元系炉渣成分下, 假设当钢液—夹杂物、夹杂物—炉渣反应达到平衡时夹杂物的成分, 为夹杂物成分的在线预测提供参考。

## 2 试验研究方法

60Si2Mn 弹簧钢生产工艺为: 铁水预处理→顶底复吹转炉→LF 精炼→VD 真空处理→连铸。

按要求工艺参数, 总共冶炼两炉, 在 LF、VD 真空

处理、连铸中间包中取钢水样、渣样, 得到钢水成分和炉渣成分分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 60Si2Mn 弹簧钢主要成分含量 (%)

C	Si	Mn	P	S	N	Ti	Cr	V	Al	Ca	Ti
0.63	1.80	0.78	0.011	0.009	0.0069	0.0088	0.14	<0.025	0.005	0.0004	0.022

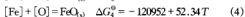
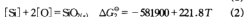
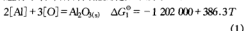
表 2 60Si2Mn 弹簧钢炉渣成分 (%)

序号	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	TiFe	B= CaO/SiO <sub>2</sub>
1	58.9	12.2	1.18	8.58	0.85	13.8	4.81
2	40.6	20.3	24.9	8.62	0.22	1.20	2.0
3	59.37	12.10	15.96	4.38	0.06	0.55	4.90
4	52.3	14.2	13.8	3.90	0.06	1.23	3.68
5	54.3	15.0	15.5	2.76	0.44	1.41	3.62
6	51.3	16.1	21.0	5.38	0.10	0.69	3.18
7	48.5	15.6	19.8	5.33	0.09	1.70	3.11
8	38.1	21.6	17.5	6.56	0.23	1.66	1.76
9	46.9	22.3	21.4	5.35	0.20	2.40	2.10
10	43.3	23.1	13.6	4.31	0.44	2.18	1.87

## 3 脱氧平衡计算

对于  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$  渣的脱氧工艺, 以

60Si2Mn 弹簧钢为例,达到热力学平衡时,各元素脱氧反应标准吉布斯自由能变化如下所示<sup>[3]</sup>:



由上述各式可以计算出各反应的平衡常数如下:

$$K_{\text{Al}} = 2.19 \times 10^{13}, K_{\text{Si}} = 4.38 \times 10^4, \quad (6)$$

$$K_{\text{Ca}} = 4.38 \times 10^{10}, K_{\text{Fe}} = 4.36, K_{\text{Mn}} = 23.88$$

利用已知的钢中各元素之间相互作用系数<sup>[4]</sup>,公式  $\lg f = \sum (e_i n_j)^{[5]}$  及已知的钢液成分,计算出钢液中各组元的活度系数如下:

$$f_{\text{Al}} = 1.137, f_{\text{O}} = 0.132, f_{\text{Mn}} = 0.994, \quad (7)$$

$$f_{\text{Si}} = 1.591, f_{\text{Ca}} = 0.668, f_{\text{Mg}} = 0.668$$

由式(1)~式(5)可以得到每一种脱氧产物的摩尔分数表达式如下:

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = [\text{O}]^3 K_{\text{Al}} [\text{Al}]^2 (f^3[\text{O}]f^2[\text{Al}]/\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3)) \quad (8)$$

$$x_{\text{FeO}} = [\text{O}] K_{\text{Fe}} (f[\text{O}]/\gamma(\text{FeO})) \quad (9)$$

$$x_{\text{SiO}_2} = [\text{O}]^2 K_{\text{Si}} ([\text{Si}]/\gamma(\text{SiO}_2)) \quad (10)$$

$$x_{\text{CaO}} = [\text{O}] K_{\text{Ca}} ([\text{Ca}]/\gamma(\text{CaO})) \quad (11)$$

$$x_{\text{MnO}} = [\text{O}] K_{\text{Mn}} ([\text{Mn}]/\gamma(\text{MnO})) \quad (12)$$

由文献[6]得知炉渣中各组元的活度系数值如下:

$$r_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.015, r_{\text{FeO}} = 7.09 \times 10^{-5},$$

$$r_{\text{SiO}_2} = 0.000479, r_{\text{CaO}} = 30.85, r_{\text{MnO}} = 0.00629 \quad (13)$$

#### 4 热力学计算结果和分析

将得到的钢中各组元活度系数值、渣中各组元活度系数值、反应平衡常数和钢液组元成分代入方程式(8)~式(12),建立迭代方程,用计算软件得到了温度为 1873 K、已知钢液成分和  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$  五元系炉渣成分下,假设当钢液-夹杂物-炉渣反应达到平衡时夹杂物的成分,以质量百分含量表示,如表 3 所示。

表 3 热力学计算所得夹杂物中各组元的质量分数(%)

序号	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	B = CaO/SiO <sub>2</sub>
1	50.31	19.93	27.58	1.25	0.93	4.82
2	40.38	17.14	40.25	1.27	0.96	2.0
3	52.20	20.83	26.29	0.61	0.068	4.90
4	47.85	26.44	25.57	0.069	0.070	3.68
5	47.43	25.49	25.04	1.56	0.49	3.62

续表 3

序号	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	B = CaO/SiO <sub>2</sub>
6	42.66	25.51	30.99	0.72	0.11	3.18
7	41.11	25.78	31.19	1.82	0.098	3.11
8	32.79	36.61	28.55	1.80	0.25	1.76
9	37.47	32.34	27.55	2.43	0.21	2.10
10	37.55	38.38	21.17	2.39	0.49	1.87

钢中总氧含量的计算结果为 0.0022% (22 ppm), 与实际情况相符。

将表 4 所得的夹杂物热力学计算的成分结果作图,如图 1 所示。其中 CaO 的含量实际上是 CaO、MnO、FeO 三者含量的和。由图 1 可知热力学计算所得的夹杂物成分分布在 2CaO-SiO<sub>2</sub>、2CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO-2SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分区,也就是钙长石、钙铝黄长石、硅钙石的区域<sup>[7]</sup>。而且随着碱度降低,夹杂物远离 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、12CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 液相区,向钙斜长石、鳞石英和假硅灰石交界的液相成分区转变<sup>[8]</sup>,此时的钢中 Al 含量较低,而钢中氧含量升高,使得钢中夹杂物增多,钢材性能影响变坏。

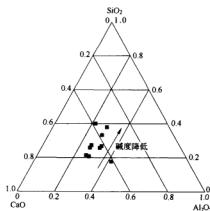


图 1 计算所得夹杂物成分在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  三元相图中的位置

夹杂物的实际成分分布如图 2 所示。对比图 1,可知实际炼钢过程中炉渣与夹杂物之间的反应没有达到热力学平衡。这可能跟精炼的时间较短、搅拌不够等因素有关。要想促进渣-钢反应,使反应接近平衡状态,应延长精炼时间,增加搅拌强度,在不产生二次氧化的前提下,使搅拌强度最大。实际的夹杂物成分中, SiO<sub>2</sub> 含量比较少,而且大部分分布在 2CaO-SiO<sub>2</sub>、2CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO-2SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分区。CaO 含量接近 1 的点可能是取样时,钙合金在局部没有扩散均匀,从而使得夹杂物中 CaO 含量较高。

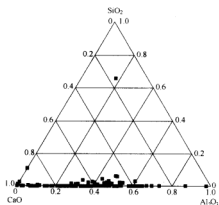


图2 试样中钙铝硅酸盐类夹杂物成分在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  三元相图中的位置

从计算的夹杂物成分分布图,可以得到炉渣碱度与热力学计算所得夹杂物熔点的关系,如图3所示。由图可知:

(1) 随着炉渣碱度的降低,夹杂物的熔点降低,夹杂物的成分变化为:  $2\text{CaO-SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 \rightarrow \text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ 。从化学成分上来说是: 硅钙石 $\rightarrow$ 钙铝黄长石 $\rightarrow$ 钙长石。此时,夹杂物向钙斜长石、磷石英和假硅灰石交界处的液相区转换,但是在冶炼弹簧钢 60S2Mn 的条件下,还不足以生成液相,而且此时钢中的氧含量非常高。

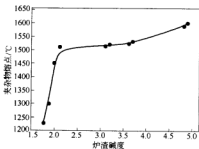


图3 炉渣碱度与夹杂物熔点的关系

(2) 从控制氧含量和夹杂物熔点的角度出发,炉渣的碱度应该控制在 2.0 以下,如图3所示。但是文献[9]指出,此时钢中的氧含量比较高,合金收得率很低,Ca 的挥发严重,对钢液熔池的搅拌加剧,引起二次氧化等。因此,冶炼弹簧钢 60S2Mn 时,炉渣碱度应该控制在 5 以上,以便获得良好的合金收得率,控制钢中总氧,减少钢中夹杂物。

## 5 结论

(1) 利用测得的炉渣成分和已知热力学数据,可以预测与一定炉渣和钢液成分平衡的夹杂物的成分,预测与  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO}$  系炉渣平衡的夹杂物成分。为夹杂物成分的在线预测以及钢液精炼提供参考。

(2) 冶炼弹簧钢 60S2Mn 时,为了保证 Ca 的收得率和处理效果,控制钢中总氧含量和夹杂物数量,炉渣碱度应该在 5 以上。

## 参考文献

- 殷瑞钰,主编. 钢的质量现代进展. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- Hideaki Suito, Ryo Inoue. Thermodynamics on control of inclusions composition in ultra-clean steels. ISIJ International, 1996, 36(5): 528~536
- Le T T, Ichikawa M. Optimization of calcium treatment at Dofasco. In: ISIJ eds. Proceeding of the Second Canada-Japan Symposium on Modern Steelmaking and Casting Techniques, ISIJ, Japan, 1994: 29~38
- Worrell W L, Chipman J. Trans. TMS-AIME, 1964, 230: 1682
- 李文超,主编. 冶金与材料物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2004
- 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984
- Yoon B-H, Heo K-H, Kim J-S. Improvement of steel cleanliness by controlling slag composition. Ironmaking and Steelmaking, 2002, 29(3): 215~218
- 苏秋, 金振坚, 刘刚.  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-3SiO}_2$  三元渣对硬线钢的脱氧热力学计算. 化工冶金, 2000, 21(1): 84~86
- 王立峰, 张朝明. 低碱度顶渣控制帘纹钢中  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  类夹杂物成分的试验研究. 北京科技大学学报, 2004, 26(1): 26~29

# 连铸小方坯生产 ML15Al 炼钢技术措施

刘 岩 包燕平

王丽萍

(北京科技大学)

(首钢技术研究院)

**摘 要:** 针对首钢开发 ML15Al 钢种的炼钢、精炼和连铸工艺,提出了对钢中铝含量控制、防止中间包水口结瘤和提高钢水纯净度方面的技术措施。从试验情况可以看出,采用强化钢水脱氧、LF 炉造白渣操作、合理采用钙处理工艺和全保护浇铸等措施,用连铸小方坯工艺生产 ML15Al 钢种可以满足质量要求。

**关键词:** 钢种 工艺 控制

## The Steelmaking Technology Study of ML15Al Produced by Billet Caster

Liu Yan Bao Yanping

Wang Liping

(University of Science and Technology Beijing) (Shougang Research and Development Institute)

**Abstract:** Grade ML15Al was developed in No. 3 Steelmaking plant of Shougang Group. Aluminum control, clogging prevention and slag control of LF was issued. By means of process: lower the oxygen content of hot liquid, high basic capacity slag in LF, Ca-treatment and shrouded casting, grade ML15Al produced by converter and billet caster is available.

**Keywords:** grade process control

### 1 引言

ML15Al 等低碳低硅含铝冷镦钢是紧固件行业使用量最大的原料品种,主要用于制作 8.8 级以下不同型号的螺栓、螺母、螺钉等紧固件。对钢的强度、冷镦性能要求较高。然而国内生产低碳低硅含铝冷镦钢传统工艺为:转炉或电炉冶炼→浇铸钢锭或大方坯铸机浇铸钢坯→初轧开坯→线材或棒材轧机轧材。采用该方法生产的冷镦钢,工序多,劳动强度大,成材率低,生产成本低。随着冶金工业的技术进步,传统的模铸生产工艺已被连铸工艺取代。实验的目的是通过转炉—LF 精炼—小方坯生产工艺获得较低的 P、S、O、N 等杂质含量,合适的 C、Mn、Al 含量,纯净度达到较高要求的钢坯,从而保证其成材后具备良好的冷镦工艺性能<sup>[1-3]</sup>。

### 2 ML15Al 钢种的要求及工艺条件

ML15Al 执行 GB/T 6478—2001《冷镦和冷挤压用钢》标准,钢材化学成分控制如表 1 所示。

表 1 ML15Al 钢材化学成分控制 (%)

C	Si	Mn	P	S	Al <sub>T</sub>
0.13~0.18	≤0.10	0.30~0.60	≤0.035	≤0.035	≥0.020

用户对冷镦钢的要求,除了应有一定的强度外,对钢材的塑性要求较高,不仅要求较低的 P、S、O、N 等杂质含量,而且需合适的 C、Mn、Al 含量,尤其对钢的纯净度和钢材表面质量有较高要求,从而保证其良好的冷镦工艺性能。

首钢第三炼钢厂主要设备有:三座公称容量 80 t 的氧气顶吹转炉,一座铁水脱硫扒渣站,两座 LF 钢包精炼炉和一座 VD 真空脱气装置,三台 8 流方坯连铸机和一台 4 流全自动矩形坯连铸机。根据三炼钢厂设备情况和品种结构,ML15Al 钢种准备由 4 号方坯铸机生产。4 号方坯铸机为 8 流小方坯连铸机断面为 130 mm×130 mm 弧形连铸机,铸机弧形半径为 9 m,采用全保护浇铸方式。

### 3 连铸小方坯生产 ML15Al 的主要技术措施

#### 3.1 转炉炼钢

稳定控制转炉终点,控制较低的钢水终点氧化性。由于 ML15Al 属于低碳低硅钢种,一次拉碳过低或后吹吹数多都会造成转炉终点钢水氧化性高,造成脱氧用铝量增加,同时污染钢水,容易造成连铸浇铸过程中间包结瘤。因此要求炼钢一次拉碳,终点 C 按 0.08%~0.12% 控制,使炼钢终点平衡氧活度在较低水平。在此同时,强化转炉终脱氧,同时采用转炉渣改质处

理。在转炉终点采用含铝合金对钢水进行强脱氧,保证到站合适的氧活度,以提高精炼调整铝含量时有较高的酸溶铝比率,同时在出钢过程中加入二元合成渣对转炉下渣进行改质处理,这样即可降低转炉渣氧化性,又可以大量去除钢液中因脱氧产生  $Al_2O_3$ 。

### 3.2 LF 炉精炼工艺

采用高碱度二元合成渣造白渣深脱氧,在 LF 炉前期造白渣操作过程中采用高碱度二元合成渣、铝粒进行造白渣操作,对钢水、钢渣进行深脱氧,保证喂铝线调铝前较低的钢水氧活度和渣中较低的  $FeO$  含量。采用喂铝线工艺,稳定调整钢水铝含量。在 LF 炉造白渣脱氧后,采用喂铝线工艺调整钢水铝含量,使钢水铝含量稳定控制在  $0.025\% \sim 0.045\%$  范围内。在 LF 炉精炼处理末期采用钢水钙处理和软吹工艺,使调铝过程产生的  $Al_2O_3$  变性为低熔点的钙铝酸盐,以防止连铸连铸过程中发生中间包结瘤。同时通过软吹氩促进钢中夹杂物上浮,提高钢水纯净度。

### 3.3 连铸工艺

钢包采用带氩封的长水口,中间包采用薄壁浸入式水口和专用预熔型空心颗粒保护渣进行全保护浇注,防止钢液中铝二次氧化发生中间包结瘤。采用镁碳材质塞棒控流,由于 ML15Al 经钙处理后钢水中有一定的钙含量,采用镁碳材质塞棒控流,可减缓钢水中钙对塞棒的侵蚀,有利于提高连浇炉数。为保证 ML15Al 铸坯表面质量及凝固组织,浇铸 ML15Al 时采用结晶器电磁搅拌及二冷自动配水。

## 4 关键工艺技术

### 4.1 钢中铝的控制

图 1 和图 2 分别为实际生产中 ML15Al 在炼钢过程中  $[Al]_g$  含量及  $[Al]_g/[Al]_T$  的变化。实际生产中有部分炉次的  $Al_g$  含量有变化。

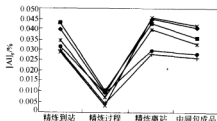


图1 冶炼连铸过程  $[Al]_g$  含量变化

ML15Al 钢中铝的控制工艺贯穿终点控制、LF 精炼及连铸全保护浇注全过程。铝元素含量控制包括两个涵义,第一,由于铝是易氧化元素,其吸收率受到治

炼及精炼等各环节多个因素的影响,极不稳定。准确控制难度较大。第二,控制钢中的铝,不仅仅是控制  $[Al]_T$  含量,还要重点控制  $[Al]_g/[Al]_T$  的值。 $[Al]_g/[Al]_T$  实际是反映钢水纯净度和可浇性的一个非常重要的指标。

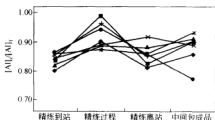


图2 冶炼连铸过程  $[Al]_g/[Al]_T$  变化

从图 1 可以看出,  $[Al]_g$  含量在精炼过程中损失很大。在 LF 精炼末期,降到  $0.02\%$  以下。通常加到钢中的铝 ( $[Al]_g$ ), 部分用于脱氧 ( $[Al]_O$ ), 部分溶解进入钢中成为酸溶铝 ( $[Al]_g$ ), 还有相当部分与熔渣、钢包衬和空气作用烧损 ( $[Al]_{烧损}$ )。为稳定  $[Al]_g$  含量控制,采取强化钢水及钢渣前期脱氧,精炼后期喂铝线调整  $[Al]_g$  的措施。由于钢水和钢渣前期脱氧完成,后期铝的吸收率相对稳定,简化了  $[Al]_g$  控制,保证了指标的稳定性。通过这种控制模式,精炼前期钢水和钢渣中大部分的氧被去除,再采取在 LF 前期采用高碱度二元合成渣、铝粒进行造白渣操作和后期弱吹氩工艺,保证了  $Al_2O_3$  的有效上浮,最大限度地提高  $[Al]_g/[Al]_T$  的值,保证了钢水的纯净度。

### 4.2 强化钙处理工艺,提高钢水的可浇性

小方坯连铸机因其中间包水口内径小,在浇铸铝镇静钢时经常发生水口堵塞,导致生产中断。这对小方坯连铸品种的扩大、铸坯质量以及生产率的提高均带来严重影响。一般情况下,中间包水口“结瘤”形貌和堵塞物电镜扫描结果如图 3、图 4 和表 2 所示。

表 2 高  $Al_2O_3$  含量颗粒成分分析数据 (%)

Mg	Al	Si	Ca	Mn
15.19	79.21	1.37	2.41	1.82

可以看出,造成 ML15Al 中间包结瘤的原因主要是钢中的高熔点  $Al_2O_3$  夹杂。为解决这个问题,目前普遍采取的工艺措施有钙处理及软吹工艺、中间包塞棒及水口吹氩、中间包采用夹杂过滤器、采用绝热水口,使用防堵塞的特殊材质水口。众多的措施中,在做好保护浇注的情况下,对铝镇静钢用钙处理的方法使钢中高熔点的  $Al_2O_3$  夹杂物与  $CaO$  形成低熔点的铝酸钙,消除水口堵塞是最理想和最有效的防止措施。向

钢液内加钙合金或喂含钙芯线,使钢液中脱氧产物转变为低熔点  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  系复合氧化物,利用低熔点氧化物易与钢液润湿,使起因于界面张力的吸引力难

以发挥作用;即使与水口壁接触,也不能维持接触状态,将随着流动从水口壁脱离,达到防止水口堵塞的目的。

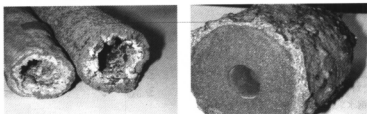


图3 中间包塞棒及水口沉积物形貌

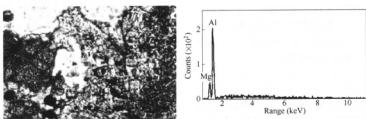


图4 高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量颗粒

钢中存在的钙铝酸盐并不是以某一相单独存在,而常常是一个夹杂物中同时存在两个或两个以上的稳定相,处于一个稳定相向另一个稳定相转变的过程中,另外钢中少量存在的来源于各种途径的其他氧化物如  $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等,也会与钙铝酸盐相混合而形成各种复杂的夹杂物从而进一步降低复合钙铝酸盐的熔点,使其在浇钢温度下呈液态。国内外对钢中  $\text{Ca}/\text{Al}$  应达到多少才能获得良好的变性效果说法不一,普遍认为大于 0.14 便可使夹杂物获得良好的变性,但也有的提出大于 0.09 便可,这主要根据各厂实际情况而定。在试验过程中,将喂线后钢包  $\text{Ca}$  含量控制在 0.0030% ~ 0.0040%,中间包  $\text{Ca}$  含量控制在 0.0016% ~ 0.0026%,钢包至中间包  $\text{Ca}$  平均减少 0.0014%,中间包  $\text{Ca}$  含量不大于 0.0030%,则对塞棒侵蚀较小。控制  $\text{Ca}/\text{Al}$  在 0.08 以上,即可保证钢水浇铸正常。

#### 4.3 提高钢水纯净度水平

提高钢水纯净度水平是一个系统的工作,钢中夹杂含量高会对 ML15Al 钢种的深加工性能造成很大影响。为减少钢中夹杂主要措施有:

- (1) 强化转炉终脱氧,同时采用转炉渣改质处理。
- (2) 强化 LF 造白渣脱氧脱硫,去除钢水夹杂的功能,采用高碱度二元合成渣造白渣深脱氧、脱硫。

(3) 在精炼末期采取软吹氩工艺,促进钢中夹杂物上浮。

(4) 在连铸过程中,钢包采用带密封的长水口,中间包采用薄壁浸入式水口 and 专用预熔型空心颗粒保护渣进行全保护浇铸,防止钢液中铝二次氧化污染钢水。

## 5 产品质量

### 5.1 钢中气体含量

从抽取 28 个样品检验氧氮含量数据看(图 5),ML15Al 全氧含量在 0.0014% ~ 0.0041% (14 ~ 41 ppm) 范围波动,平均为 0.00273% (27.3 ppm),平均偏差 0.00047% (4.7 ppm)。氮含量在 0.0040% ~ 0.0069% (40 ~ 69 ppm) 范围波动,平均为 0.005245 (52.4 ppm),平均偏差 0.00072% (7.2 ppm)。氧、氮含量波动范围均较大,应进一步稳定连铸操作以提高钢质纯净度水平。

### 5.2 $[\text{Al}]_s/[\text{Al}]_T$ 控制水平

对铝脱氧钢  $[\text{Al}]_s/[\text{Al}]_T$  的高低反映了夹杂物控制水平。如图 6 所示,目前 ML15Al 钢  $[\text{Al}]_s/[\text{Al}]_T$  在 0.83 ~ 0.98 范围波动,平均为 0.89,平均偏差 0.03。80% 以上的炉次  $[\text{Al}]_s/[\text{Al}]_T$  在 0.88 以上。



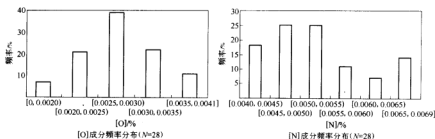
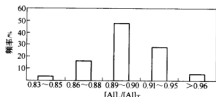


图5 ML15Al 气体含量统计

图6 ML15Al 盘条[Al]<sub>D</sub>/[Al]<sub>T</sub> 比值统计

### 5.3 盘条金相夹杂物评级

按炉取 58 个样,进行钢中非金属夹杂物检验,如图 7 所示。结果表明,目前 ML15Al 钢中普遍存在细系 D 类夹杂,除个别炉次试样 B 类夹杂较高外,A、B、C 类夹杂级别均较低。

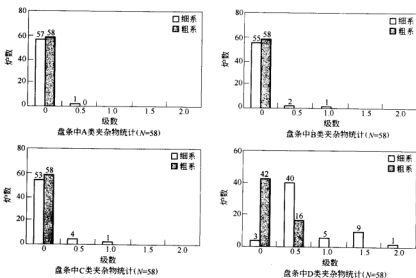


图7 ML15Al 非金属夹杂物检验结果统计

## 6 结论

(1) 为改善小方坯浇铸 ML15Al 质量水平以及稳定操作的要求,对其生产工艺要求:稳定控制转炉终点,控制较低的钢水终点氧化性,同时采用转炉渣改质处理,采用高碱度二元合成渣造白渣深脱氧等措施,稳定钢中铝含量的控制。

(2) 使用钢水钙处理和软吹工艺,防止中间包结瘤。

(3) 采用全保护浇铸等措施,防止钢液中铝二次氧

化,进一步提高钢水纯净度。通过严格的工艺过程控制,连铸小方坯生产的 ML15Al 钢种可以满足质量要求。

### 参考文献

- 1 易然. 含碳量对低碳钢控制冷却线材抗拉强度的影响. 轧钢, 1989, (6): 46~47
- 2 阎黎明, 潘孝定, 乐可冀. 普通控轧代用钢(HL 钢)生产技术开发研究. 炼钢, 2003, (4): 55
- 3 周新标. 冷镦钢 SWRCH35K 连铸坯裂纹的控制. 特殊钢, 2002, (6): 49

# ER70s-6 焊丝钢洁净度和表面质量研究

梁 汀 李京社

胡道锋 李 翔

(北京科技大学)

(南京钢铁集团公司)

**摘 要:** 分析了炼钢过程各个工序钢水中的氧含量、夹杂物数量、夹杂物成分和形貌,同时对铸坯的表面缺陷进行了统计,得出钢中的夹杂物主要有以  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  为主的复合脱氧氧化物夹杂物、 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  脱氧产物夹杂,铸坯表面缺陷主要有表面气孔和表面裂纹。

**关键词:** 焊丝钢 钢包 夹杂物

## Research on Purity and Surface Quality of ER70s Steel

Liang Ting Li Jingshe

(University of Science and Technology Beijing)

Hu Daofeng Li Xiang

(Nanjing Iron and Steel (Group) Co., Ltd.)

**Abstract:** The oxygen content, inclusion quantity, the component of inclusion and the inclusion appearance were analyzed, and also the surface objection was counted. The result shows that the main type of inclusions in the ER70s-6 weld wire steel is complex oxide system, include  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  system,  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  system and there are two surface objections on the continuous cast slab, one is air hole, the other is surface crack.

**Keywords:** weld wire steel ladle furnace inclusion

## 1 引言

钢中的夹杂物和表面质量显著影响焊丝的拉拔性能,因此有必要对 ER70s-6 焊丝钢的夹杂物和表面资料进行研究,本文以某钢厂生产的 ER70s-6 焊丝钢为例进行初步的研究。

## 2 生产工艺概况

南钢一炼钢厂生产 ER70s-6 焊丝钢的生产采用转炉—LF 精炼炉—六流弧形连铸机—高线轧制工艺。高线轧制采用 26 机架平立交替布置的连轧线,基本的轧制参数为开轧温度 1050—1100℃,吐丝温度为 850—910℃,终轧温度为 1060℃。

## 3 分析内容和方法

采用金相显微镜、扫描电子显微镜(SEM)对钢中夹杂物进行形貌、成分、数量分析,用惰性气体红外分析仪进行氧氮含量分析,荧光分析炉渣成分,利用酸浸分析铸坯表面缺陷。

## 4 分析结果和讨论

ER70s-6 焊丝钢质量研究采取系统取样,系统分

析的方法进行研究。取样炉次为 2-1515、2-1518,取样点为 LF 就位、LF 精炼结束、中间包浇铸一半和铸坯,共四个取样点。

### 4.1 氧含量分析

所取气体样共两个炉次 8 个,送国家有色金属研究总院有色金属及电子材料分析测试中心进行氧含量分析,采用惰性气体脉冲—红外热导法分析,分析结果制成图 1。

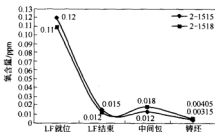


图 1 焊丝钢各工序氧含量

LF 就位时 2-1515 和 2-1518 炉次的氧含量分别达到 0.12% (1200 ppm) 和 0.11% (1100 ppm), 转炉出钢过程中加入了锰铝铁、钙硅钒合金脱氧, 脱氧过程产生

大量的脱氧产物未上浮滞留在钢液中,因此转炉出钢后钢中的总氧含量很高。经过 30~40 min 的 LF 精炼,2-1515 和 2-1518 炉次的氧含量分别下降到 0.015% (150 ppm) 和 0.012% (120 ppm),分别下降 87.5% 和 89.1%,这是由于钢水进入 LF 后加入了锰铝铁和硅钙钡铁进行合金化和脱氧,并经过造白渣进行脱氧,使得钢液中的氧含量大幅降低。

LF 精炼结束至中间包开浇一半 2-1515 炉次氧含量从 0.015% (150 ppm) 下降到 0.012% (120 ppm),下降了 0.003% (30 ppm),下降率为 20%;而 2-1518 炉次氧含量从 0.012% (120 ppm) 上升到 0.018% (180 ppm),氧含量上升了 0.006% (60 ppm),上升了 50%。在浇铸过程中钢液在中间包中有一定的停留时间,这样钢液中的夹杂物就有机会上浮至钢渣界面被中间包覆盖剂吸收,因此,从中间包到铸坯过程中钢中的总氧含量大幅下降,最终铸坯中的氧含量 2-1515 炉次为 0.00315% (31.5 ppm),2-1518 炉次为 0.00405% (40.5 ppm)。

#### 4.2 显微夹杂物数量分析

对所取金相样金相显微镜下进行显微夹杂物的尺寸和数量统计,结果如表 1 和图 2 所示。

表 1 显微夹杂物数量统计表

尺寸 夹杂物数量 取样点	0~ 2.5 $\mu\text{m}$	2.5 ~5 $\mu\text{m}$	5~ 10 $\mu\text{m}$	10~ 20 $\mu\text{m}$	>20 $\mu\text{m}$ 总数/个 $\cdot\text{mm}^{-2}$
LF 精炼前	9.7	11.2	4.6	2.2	4.3
LF 精炼后	8.3	9.1	4.4	3.9	6.8
中间包	6	8.2	2.1	1.8	3
铸坯	6.2	8.4	1.8	1.6	2.7

由表 1 和图 2 可以发现,在 2-1515 炉次中 LF 精炼前钢液中显微夹杂物数量很多,相当于当量直径为 7  $\mu\text{m}$  的夹杂物 32 个/ $\text{mm}^2$  经过 LF 精炼后,钢液中的显微夹杂物升至 32.5 个/ $\text{mm}^2$ ,LF 精炼后夹杂物总数较之 LF 精炼前略有上升,其中小于 10  $\mu\text{m}$  的各个尺寸

范围的夹杂物都有所减少,而大于 10  $\mu\text{m}$  的夹杂物数量却有较大幅度增加,10~20  $\mu\text{m}$  范围夹杂物数量增加 77.3%,>20  $\mu\text{m}$  的夹杂物增加 58.1%。

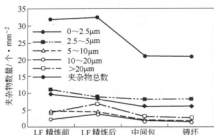


图 2 精炼、连铸过程钢中显微夹杂物数量分布图

LF 精炼结束至中间包浇铸一半,2-1515 炉次钢液中的显微夹杂物数量从 32.5 个/ $\text{mm}^2$  下降至 21.1 个/ $\text{mm}^2$ ,显微夹杂物数量减少 35.1%

LF 精炼结束至中间包浇铸一半,各个尺寸范围的夹杂物数量都有明显地减少,特别是 10~20  $\mu\text{m}$  和 >20  $\mu\text{m}$  的夹杂物减少的幅度尤为大,分别减少 53.8% 和 55.9%。这说明在中间包浇铸过程中中间包充分发挥了中间包去除夹杂物的功能,在浇铸过程中中间包中钢液中的夹杂物上浮被中间包覆盖剂吸收,特别是对大于 10  $\mu\text{m}$  的夹杂物去除效果明显。

#### 4.3 铸坯中夹杂物的组成与形貌

根据金相显微镜观察和扫描电镜分析,铸坯中的夹杂物可分为以下几类。

(1) 以  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  为主的复合氧化物夹杂物,此类夹杂物在显微镜下为黑色球状,颜色较深,如图 3 所示。此类夹杂物数量较多,尺寸从 2  $\mu\text{m}$  至 30  $\mu\text{m}$  不等,多为规则球形。

(2) 硫化锰,类球形或长条形,尺寸小于 10  $\mu\text{m}$ ,在光学显微镜下呈浅灰色,此类夹杂物变形性能好,如图 4 所示。

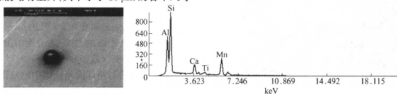


图 3 铸坯中  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  氧化物夹杂扫描电镜照片和能谱图

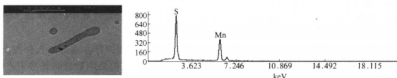


图 4 铸坯中  $\text{MnS}$  夹杂物扫描电镜照片和能谱图

#### 4.4 铸坯表面缺陷分析

本次总共在炼钢厂共取了3个炉次(2-1517、2-1515、2-1518)共六块铸坯样,每炉分别在边部流和中部流取铸坯样。统计铸坯表面的表面气孔和表面裂纹两种缺陷,表2为六块铸坯表面缺陷的统计表,图5为依据表所做的铸坯表面缺陷统计图,图6~图8为各铸坯样上典型表面缺陷的照片。

表2 铸坯表面缺陷统计表

样号	表面气孔/个	表面裂纹/条	单位面积表面气孔数	单位面积表面裂纹数
第一炉的1流	13	20	0.10	0.15
第一炉的3流	8	2	0.07	0.02
第二炉的3流	10	2	0.08	0.02
第二炉的5流	27	5	0.23	0.04
第三炉的3流	5	5	0.04	0.04
第三炉的5流	17	7	0.14	0.06

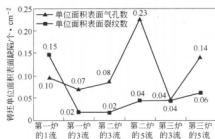


图5 铸坯表面缺陷统计图

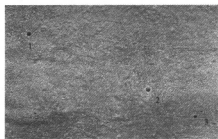


图6 铸坯表面气孔

由表2可以看出2-1517炉、2-1515炉、2-1518炉边部中部流的铸坯表面单位面积气孔数和裂纹数与边部流相比较都有大幅度减少。其中2-1517炉中部流的铸坯表面单位面积气孔数和裂纹数比边部流分别少30%和87%;2-1517炉中部流的铸坯表面单位面积气孔数和裂纹数比边部流分别少65%和50%;2-1518炉

中部流的铸坯表面单位面积气孔数和裂纹数比边部流分别少71%和33%。

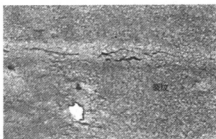


图7 铸坯表面裂纹

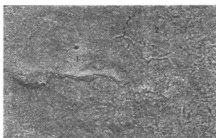


图8 铸坯表面气孔和裂纹

由表2和图5结合图6~图8可以看出,炼钢厂生产的ER70S-6焊丝钢铸坯上存在一定数量的表面气孔和表面裂纹,气孔直径小于1mm,深度小于1mm,裂纹长度较小大多小于10mm。中部流铸坯表面气孔数和表面裂纹数比边部流表面气孔数和表面裂纹数低很多。

#### 5 结论

(1) 南钢一炼钢精炼使得所取两个炉次钢中总含量从0.12%(1200ppm)和0.11%(1100ppm)下降到0.0015%(150ppm)和0.012%(120ppm),经过中间包浇铸后铸坯中最终的总氧含量为0.00405%(40.5ppm)和0.00315%(31.5ppm)。

(2) 精炼后与精炼前相比钢中的显微夹杂物数量略有上升,铸坯中显微夹杂数量较精炼后下降35.1%。

(3) 铸坯和轧材中的夹杂物有以 $MnO-Al_2O_3-SiO_2-CaO$ 为主的复合氧化物夹杂物、 $MnO-Al_2O_3$ 蔷薇辉石、锰铝酸盐。

(4) 铸坯表面存在表面气孔和表面裂纹两种缺陷,其中中部流的缺陷数量明显多于边部流,中间包中、边部流存在较为严重的温差。

## 参 考 文 献

- 1 董耀仁, 刘新华, 等. 钢中大型非金属夹杂物. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 148, 151
- 2 鞍山科技情报研究所. 钢中非金属夹杂物. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 4~60
- 3 张立峰, 王新华. 连铸钢中非金属夹杂物. 山东冶金, 2005: 7 (2): 1~9

# 铁路货车用铸钢车轮夹杂物的热力学分析与实验研究

于雪峰<sup>1,2</sup> 李超<sup>1</sup> 王习东<sup>1</sup> 张梅<sup>1</sup>

(1 北京科技大学 2 山西大同爱碧玺铸造有限公司)

**摘要:** 通过热力学计算,分析铁路货车用铸钢车轮中的夹杂物。现场取样,通过非水溶液电解法电解,将电解分离后的夹杂物进行扫描电子显微镜和能谱分析,得出夹杂物的成分和形貌。结果表明,通过热力学计算所预测的夹杂物的成分和实验所得到的夹杂物的成分基本相符,实验结果得到了热力学计算证实。从而为今后提高车轮冶金质量,优化工艺控制过程提供依据。

**关键词:** 铸钢车轮 夹杂物 非水溶液电解

## Thermodynamics Analysis and Experiment Study of Inclusion of Freight Train Casting Steel Wheels

Yu Xuefeng<sup>1,2</sup> Li Chao<sup>1</sup> Wang Xidong<sup>1</sup> Zhang Mei<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Shanxi Datong ABC Casting Co., Ltd.)

**Abstract:** In this paper, the inclusions were investigated in casting steel for freight train wheels by thermodynamic calculations. The inclusions were extracted from the in-situ samples by an electrolytic method in non-aqueous solution. The composition and morphologies of these inclusions were then determined by SEM/EDS technique. The results show the experiment study accords with the results of thermodynamic calculation, and the paper offered proposals for optimizing technological process to improve the metallurgical quality of wheels.

**Keywords:** casting steel wheel inclusion non-aqueous solution electrolysis

## 1 引言

随着我国国民经济的快速发展,持续的铁路提速和重载使得我国的铁路铸钢件市场发生很大变化。1996年引进美国ABC铁路产品中国投资公司的铸钢车轮生产技术,成立大同爱碧玺铸造有限公司,以生产铁路货车铸钢车轮为主,产品主要用于国内货车的新造和修理,并部分出口至国际市场。

建厂以来,大型夹杂物是造成废品的主要原因之一,废品量波动幅度在2%~8%之间,每年造成500万~2000万元的损失。非金属夹杂物对钢的强度、塑性、断裂韧性、切削、疲劳、热脆以及耐蚀等性能有很大影响。一般认为,影响钢的性能的夹杂物因素有夹杂物的成分、尺寸、数量、形状、大小分布以及在基体中的空间分布和夹杂物之间的距离等<sup>[1]</sup>。不同钢种,用途不同,对夹杂物的各因素的要求也不一样,例如,不同钢种和不同受力状态时,夹杂物对性能无害的临界尺寸是不同的<sup>[2]</sup>。实际上车轮在运行中,要求车轮的材质既具有高强度、高耐磨性,同时又具有高安全性和高

经济性。因而对车轮钢中的夹杂物要求比较高,为了降低夹杂物废品率,并满足日益增长的市场需求,适应不断高速和重载的要求,提高车轮的内在冶金质量<sup>[3]</sup>,有必要对铸钢车轮冶炼和浇铸工艺进行优化,了解车轮显微夹杂和宏观夹杂的形成机理,才能进一步提高车轮的力学性能,减少车轮的低倍缺陷。本文通过热力学分析,确定车轮钢中的夹杂物的组成,并现场取样进行夹杂物分析、验证,为改进车轮钢冶炼工艺提供理论依据。

## 2 热力学分析

### 2.1 车轮钢液相线温度的确定

本文采用的试验为EAF电炉生产的车轮钢,浇铸温度为1873 K左右。因此,本文的热力学计算温度为1873 K。所取车轮试样的化学成分如表1所示。

表1 所取车轮化学成分(质量分数/%)

炉号	C	Si	Mn	P	S	Al	TiO <sub>2</sub>
3-1418-8	0.61	0.42	0.72	0.024	0.019	0.032	0.0049

可以按照式(1)<sup>[4]</sup>:

$$T_{\text{液相线}} = 1535 - 65[\text{C}] - 30[\text{P}] - 25[\text{S}] - 20[\text{Ti}] - 8[\text{Si}] - 7[\text{Cu}] - 5[\text{Mn}] - 2.5[\text{Ni}] - 2.7[\text{Al}] - 2[\text{V}] - 1.7[\text{Mo}] - 1.5[\text{Cr}] - 1.7[\text{Co}] - [\text{W}] - 1300[\text{H}] - 90[\text{N}] - 80[\text{B}] - 80[\text{O}] - 5[\text{Ce}] - 6.5[\text{Nb}] \quad (1)$$

代入 $[\text{C}]$ 、 $[\text{P}]$ 、 $[\text{S}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 、 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{O}]$ 、 $[\text{Si}]$ 值,其余元素含量视为0,近似计算车轮钢液相线温度为1759 K。

## 2.2 钢中各元素活度的计算

1873 K以上时,生成物以纯物质为标准态,反应

组元以质量1%为标准态,钢中元素的活度系数按式(2)计算,活度按式(3)计算:

$$\lg f_i = \sum_j e_j^i [j] \quad (2)^{[5]}$$

$$a_i = f_i [i] \quad (3)^{[6]}$$

式中  $f_i$ ——元素  $i$  的亨利活度系数;

$e_j^i$ ——元素  $j$  对  $i$  的相互作用系数,如表2所示<sup>[7-8]</sup>;

$[i]$ 、 $[j]$ ——分别为钢液中元素  $i$  和  $j$  的质量百分浓度。

表2 1873 K时钢中元素相互作用系数

元素	Al	C	O	Mn	P	S	Si	Ti	Cr
Al	0.011+63/T	0.091	11.95-34740/T		0.033	0.03	0.0056	0.004	0.012
C	0.043	0.0581+158/T	-0.34	-0.012	0.051	0.046	-0.008+162/T	-0.015-55/T	-0.024
O	7.15-20600/T	-0.436	0.734-1750/T	-0.021	0.07	-0.133	-0.131	-0.6	-0.0459
Mn		-0.07	-0.083	0	0.0035	-0.048	0	-0.05	0.0039
S	0.035	0.11	-0.27	-0.026	0.29	0.153+233/T	0.063		
Si	0.058	-0.023+380/T	-0.23	0.002	0.11	0.056	0.089+34.5/T	1.23	-0.0003
P		0.13	0.13	0	0.062	0.028	0.12		

将已知  $e_j^i$  值代入式(2)、式(3),各元素活度系数及活度计算结果如表3所示。

表3 各元素活度系数及活度

车轮	元素 $i$	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	[O]
活度系数	$f_i$	1.290	1.437	0.902	1.356	1.221	1.059	0.357	
活度	$a_i$	0.787	0.603	0.649	0.033	0.023	0.034	0.002	

## 2.3 脱氧合金化过程中析出的夹杂物组成计算

电炉出钢后,首先在20 t茶壶包内进行预脱氧合金化,脱氧剂为硅铁、硅锰合金。然后在5t底注包内进行终脱氧合金化,脱氧剂为电解锰、铝锭和硅铁。在脱氧合金化阶段,与钢液平衡的夹杂物体系主要以 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系为主。

根据车轮钢中各组元的实际活度给出以上各式的平衡常数计算式<sup>[9]</sup>:

$$K_{\text{SiO}_2} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{[\text{Si}]} a_{[\text{O}]}} \quad (4)$$

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{O}]}} \quad (5)$$

$$K_{\text{Al}_2\text{SiO}_5} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}}{a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{Si}]} a_{[\text{O}]}} \quad (6)$$

$$K_{\text{CS}} = \frac{a_{\text{CaO-SiO}_2}}{a_{[\text{Ca}]} a_{[\text{S}]} a_{[\text{O}]}} \quad (7)$$

$$K_{\text{CaS}} = \frac{a_{\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2}}{a_{[\text{Ca}]} a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{S}]} a_{[\text{O}]}} \quad (8)$$

$$K_{\text{CaS}} = \frac{a_{\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2}}{a_{[\text{Ca}]} a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{S}]} a_{[\text{O}]}} \quad (9)$$

$$K_{\text{MnS}} = \frac{a_{\text{MnS}}}{a_{[\text{Mn}]} a_{[\text{S}]}} \quad (10)$$

将表3的有关活度代入式(4)~式(10),上式中由于生成物均为固态纯物质因而各活度均为1,文献[10]中提出:

$\lg f_{\text{Ca}} = e_{\text{Ca}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + e_{\text{Ca}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Ca}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Ca}}^{\text{S}} [\% \text{S}]$   
并给出各相关作用系数,其中  $e_{\text{Ca}}^{\text{Al}} = -0.072$ ,  $e_{\text{Ca}}^{\text{O}} = 0.34$ ,  $e_{\text{Ca}}^{\text{Si}} = -0.002$ ,  $e_{\text{Ca}}^{\text{S}} = -0.002$ ,一般钢水中 $[\% \text{Ca}] = 0.004 \sim 0.008$ ,设 $[\% \text{Ca}] = 0.008$ ,计算得到  $a_{\text{Ca}} = 0.917$ 。此时可计算各物质的平衡常数,并代入范特霍夫等温式  $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K_p$ ,可计算得到实际反应自由能  $\Delta_r G$ ,结果如表4所示。

表4 化学反应自由能(J/mol)

化学反应方程	$\Delta_r G^\ominus$ (J/mol)	1873 K, $\Delta_r G$
$[\text{Si}] + 2[\text{O}] = \text{SiO}_{2(s)}$	-581900+221.8T	20384.90
$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	-1202000+386.3T	-76465.66
$6[\text{Al}] + 2[\text{Si}] + 13[\text{O}] = 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$	-4774154.3+1592T	-175187.97
$[\text{Ca}] + [\text{S}] + 3[\text{O}] = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-1301477+359.73T	-422119.21

续表 4

化学反应方程	$\Delta G^{\ominus(3,4)}$	1873 K, $\Delta G$
$[Ca] + 2[Al] + 2[Si] + 8[O] = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	-3088133 + 942.88T	-410097.09
$2[Ca] + 2[Al] + [Si] + 7[O] = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	-3190946 + 861.23T	-772563.80
$[Mn] + [S] = MnS_{(s)}$	-167000 + 88.68T	64427.32

计算结果表明 1873 K 时并不能生成  $SiO_2$  和  $MnS$  夹杂,可能析出的夹杂物主要为莫来石  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、

硅灰石  $CaO \cdot SiO_2$ 、钙斜长石  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、刚玉  $Al_2O_3 \cdot 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  等硅酸盐、铝酸盐和钙的铝酸盐。

### 3 取样与实验分析

#### 3.1 取样流程及钢种化学成分

从以下生产过程分别取样:

10 t 交流电弧炉→20 t 茶壶包→5 t 底注包→石墨型浇铸

生产钢种的化学成分如表 5 所示。

表 5 生产钢种的化学成分(质量分数/%)

标准	化学成分	C	Si	Mn	P	S	Al
TB/T 1013—1999	ZL-B	0.57—0.67	>0.15	0.60—0.85	≤0.035	≤0.040	<0.060

### 3.2 实验方法

大多数研究者以往所用的电解液为酸性水溶液,酸性水溶液一般  $pH < 3$ ,钢中夹杂物大多数是铝硅酸盐和少量的硫化物,这些夹杂物很容易被酸侵蚀或溶解,用非水溶液电解法可以把夹杂物从钢中无损伤的萃取分离出来,能够保证夹杂物分析的准确性。文献[11]也证明了用非水溶液电解萃取后得到的夹杂物尺寸远大于金相试样上观察到的夹杂物尺寸。对所取试样采用非水溶液电解法进行夹杂物的分离,并采用扫描电子显微镜分析、能谱分析、常规化学分析的方法对夹杂物进行分析。非水溶液电解装置如图 1 所示。

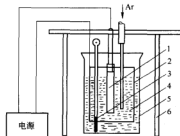


图 1 电解装置示意图

1—阳极; 2—阴极; 3—温度计; 4—电解液;  
5—烧杯; 6—阳极支柱

## 4 试验结果与讨论

### 4.1 夹杂物形貌及类型

对试样进行电解后,经扫描电镜和能谱分析,结果表明,夹杂物主要为大型不规则状硅酸盐、微型不规则

状硅酸盐、三角状刚玉、球状铝硅酸盐、含钙铝酸盐,所观察到的试验结果与热力学计算结果基本保持一致。

电解后所观察到的夹杂物种类主要有 5 种,如图 2 所示。

各夹杂物能谱分析如表 6 所示。

### 4.2 夹杂物形成及变化规律

(1) 图 2 中 1-1 中的大型不规则硅酸盐夹杂物,由能谱分析可知该夹杂物主要成分可能为莫来石 ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ),尺寸一般大于  $100 \mu m$ ,是由于进行预脱氧合金化,脱氧剂为硅铁、硅锰合金,其原因为脱氧剂过量,形成夹杂物,也可能耐火材料脱落或卷渣。

(2) 图 2 中 2-1 为尖角状刚玉  $Al_2O_3$ ,尺寸在  $50 \sim 100 \mu m$  之间,其原因是此时主要的脱氧剂为铝锭,与氧结合生产尖角状的夹杂物。

(3) 图 2 中 3-1 和 3-2 为细小的脱氧产物,尺寸在  $5 \sim 20 \mu m$  之间。根据能谱分析结果,其中 3-1 为不规则状硅酸盐,其主要成分可能为钙斜长石 ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) 3-2 为球状含钙铝酸盐,其原因是由于脱氧和合金化的过程中使用大量硅铁和硅锰合金,因而产生大量硅酸盐夹杂物。

(4) 虽然热力学计算表明,不可能生成  $MnS$  夹杂,但在夹杂物中可以发现仍存在  $MnS$  夹杂,由于车轮钢锰含量较高,能谱分析显示 1-3 为  $MnS$  夹杂,尺寸在  $0 \sim 10 \mu m$  之间,说明  $MnS$  夹杂是在钢液凝固时生成的,1121 K 时,硫化锰( $MnS$ )会析出<sup>[12]</sup>。

通过对夹杂物的形成及变化规律的分析,了解了生产车轮钢各阶段夹杂物的形貌、成分、来源,为今后的炉外精炼提供技术依据,从而进一步降低车轮钢中夹杂物含量,提高成品钢的质量。



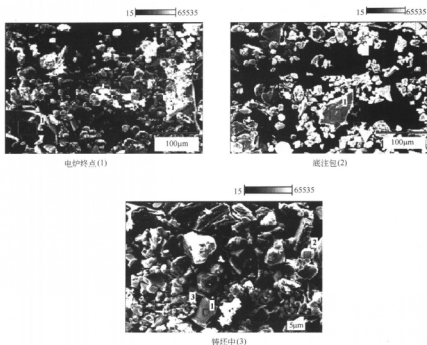


图2 电解后观察到的夹杂物形貌

表6 夹杂物的化学成分(质量分数/%)

编 号	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Cu
1-1	51.63	4.37		1.28	42.72					
2-1	45.49			54.01						
3-1	49.44	11.30		0.54	31.75		6.13	0.84		
3-2	31.81		1.93	8.53	8.37	0.62	37.39		11.35	
3-3			1.28	0.51	0.60	37.10	1.80	53.55		5.16

## 5 结论

(1) 对铸钢车轮的钢样进行了夹杂物生成热力学分析,热力学计算结果的成分和实验所得到的夹杂物的成分基本相符,从而说明了实验结果得到了热力学计算证实。

(2) 对所取的钢样进行非水溶液电解,得到的非金属夹杂物主要是:不规则状硅酸盐、尖角状刚玉、球状铝硅酸盐、含钙铝酸盐等夹杂物,与热力学分析结果一致,并证明了非水溶液电解的可行性。

(3) 通过对夹杂物微观形貌观察,可以看出铸钢车轮钢中存在一定量的大型夹杂物,根据其产生的原因,可以提出铸钢车轮的生产工艺的改进措施:1)电炉

终点氧含量控制;2)降低二次氧化;3)控制浇铸期间底注包钢流的稳定性,减少冲刷和卷渣等。

## 参考文献

- 1 刘天佑. 钢材质量检验. 北京:冶金工业出版社,1999:45~59
- 2 曾光廷,李静媛,罗学厚. 非金属夹杂物与钢的韧性研究. 材料科学与工程,2000,18(2):87
- 3 孟江英,钱立和. 铸钢车轮及其性能研究. 钢铁,1999,34(10):38~40
- 4 陈思哲. 铁基、镍基、钴基合金熔点计算方法和经验公式. 特殊钢,1992,13(2):25~30
- 5 李文超. 冶金与材料物理化学. 北京:冶金工业出版社,2004
- 6 Sigworth G K, Elliott J F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. Metal Science, 1974, (18): 298~316
- 7 陈襄武, 编著. 炼钢过程的脱氧. 北京:冶金工业出版社,1991:11

- 8 李代镭. 钢中的非金属夹杂物. 北京: 科学出版社, 1983: 331 ~ 339
- 9 曲英. 炼钢学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 212, 257, 221 ~ 224
- 10 蒋国昌. 纯净钢及二次精炼. 上海: 上海科学技术出版社, 1996: 192 ~ 197
- 11 方克明, 熊仲明, 张鑫. 钢中夹杂物研究方法的探索. 见: 冶金物理化学论文集, 庆祝魏寿昆教授九十华诞暨从事工程教育事业六十七周年, 北京: 冶金工业出版社, 1997: 9
- 12 李为穆. 钢中非金属夹杂物. 北京: 冶金工业出版社, 1988

# 超声波处理钢液的冷态模拟试验\*

林则全 刘 青 李 杰 陈伟庆

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:** 采用超声波的工艺,以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液为研究对象,设计超声搅拌实验,探讨了不同参数条件下超声波对结晶的影响。试验表明,超声波不仅可刺激结晶成核,而且也可提高结晶生长速率和提高晶粒细化程度,获得分散均匀、细小的等轴晶。本试验对研究超声波处理钢液具有重要的理论和实际意义。

**关键词:** 超声波 结晶  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液 模拟

## Simulative Experiment of Ultrasonic Stirring in Molten Steel

Lin Zequan Liu Qing Li Jie Chen Weiqing

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** By the ultrasonic stirring technology in this paper, regarded ammonium-chloride solution as the research object, the experiment by ultrasonic stirring was designed. All these attempted to study the effect of crystallization by changing different parameters of ultrasonic stirring. The results show that crystal nucleation, growth rate and extent of grain refinement can be improved, and homogeneous and finer equiaxed grains obtained. So it has important values and practical significances to study ultrasonic stirring in molten steel.

**Key words:** ultrasonic wave crystallization ammonium-chloride solution simulation

### 1 引言

超声波是一种波动形式,因此它可作为负载信息的载体和媒介,同时超声波又是一种能量形式,当其强度超过一定值时,可以通过它与传声媒质的相互作用(机械作用、热作用和空化作用),去影响、改变以至破坏后者的状态、性质及结构。因此,超声技术在科学研究、生产和人类生活中得到广泛应用<sup>[1]</sup>。

超声波改善凝固过程中金属的凝固组织,国内外学者做了大量的工作;而在液态金属中施加超声波处理是否改善金属的凝固组织,这方面的文献很少,这也是研究工作最为关注的问题。为了探索超声波处理对细化金属凝固组织的影响,首先采用超声波处理饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液,考察超声处理对饱和溶盐溶液形核过程的影响,以期对超声波处理钢液奠定基础。

### 2 试验设备与方法

实验过程中选用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为实验用材料,采用最大功率为 300 W(连续可调节)、频率为 20 kHz 的超声波发生器(中科院声学所制作),实验装置如图 1 所示。

将一定量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  加入一定量的蒸馏水中,配制成一定温度下(设定为 80℃)饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液,在饱和溶解温度以上(87℃)加热溶解,然后进行超声处理,改变超声波的功率水平以及超声处理的时间。超声处理后将处理过的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液迅速移到空气中自然冷却,观

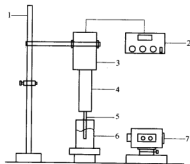


图1 实验装置

1—支架; 2—超声波发生器; 3—超声波换能器; 4—超声波变幅杆; 5—超声波探头; 6—溶液及烧杯; 7—振荡系统

\* 国家自然科学基金钢铁研究联合基金资助项目(No. 50474090)。

察  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液开始结晶时间、白浊化开始时间的变化;在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液冷却过程中,用温度计测量溶液温度的变化并记录下来,观察超声处理对其冷却过程中温度曲线变化的影响情况;测量结晶进行一定时间后析出晶体的数量;与此同时,用滴定管取样,置于玻璃片上,待滴中的水分蒸发后(喷碳)在电镜下观察结晶晶体晶粒的大小。

$\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液白浊化开始时间:观察到溶液中白色结晶体开始大量出现的时间。

析出晶体的数量:测量烧杯底部四周以及中心部位堆积的结晶体的高度。

### 3 结果与分析

#### 3.1 超声波对 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液结晶过程的影响

超声波功率水平的改变以及超声处理时间对  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液开始结晶时间、白浊化开始时间的影响如图 2 所示。由图可以看出,随着超声波功率水平的提高,开始结晶时间迅速缩短,在 250 W 时达到最短的 170 s;白浊化开始时间也随着超声波功率水平的提高而迅速缩短,在 250 W 时达到 270 s。可见,随着声强的增加,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的开始结晶时间和白浊化时间缩短,对晶核生成的强化作用越明显。超声处理时间对  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液开始结晶时间、白浊化开始时间的影响呈现出与超声波功率水平改变时基本类似的情况。

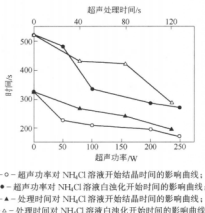


图 2 超声功率、处理时间与开始结晶时间、白浊化开始时间之间的关系

强度较大的超声波可以有效代替晶种。在难于成核的低过饱和度的环境中,利用超声波可以有效地促进成核<sup>[2]</sup>。目前对于超声波促进成核的作用机理现在还不十分清楚,但一般认为:一方面,超声的空化作用有助于晶核的形成。由于超声场的空化现象,在过饱和溶液中附加声场,会产生空化气泡,气泡的非线性振动以及气泡破灭时产生的压力,使体系各点的能量发生变化。体系的

能量起伏很大,使分子间作用力减弱,溶液黏度下降,增加了溶质分子间的碰撞机会而易于成核,且气泡破灭时除产生的压力外,会产生气泡云雾状,这有助于降低界面能,使具有新生表面的晶核质点变得较为稳定,得以继续长大为晶核<sup>[3-5]</sup>。另一方面,超声能够促进超临界流体溶液溶质的结晶成核,提高重结晶速率,并不是由于超声的空化效应,因为在超临界流体介质中,超声的空化效应是不存在的。其强烈促进溶液成核结晶和结晶生长的作用机理可能来自超声场的“器壁效应”<sup>[6,7]</sup>。

#### 3.2 超声波对 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液结晶数量的影响

图 3 为  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液在超声波频率 20 kHz、处理时间 2 min、不同功率条件下超声处理后结晶进行 35 min 时烧杯底部堆积结晶数量的比较。由图中结果所示、结合实验过程记录情况可知:未经超声处理的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液结晶进行 35 min 后晶体在烧杯中心堆积高度为 15 mm、四周为 40 mm;而功率为 100 W 时,中心堆积高度为 25 mm、四周为 55 mm;当超声功率为 250 W 时,晶体在烧杯中心的堆积高度更是达到 27 mm、四周高度达到了 60 mm。超声不仅可以刺激结晶成核,而且也可以提高结晶生长速率<sup>[8,9]</sup>。在本实验条件下,随着超声波功率水平的提高,结晶体的数量也随之增加。

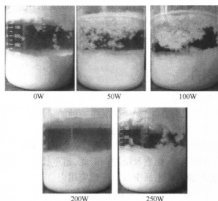


图 3 不同功率超声波处理  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液后结晶体堆积情况的比较

#### 3.3 超声波对 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液结晶过程中温度的影响

不同实验条件下的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液结晶过程中温度的变化曲线如图 4 所示。从  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的冷却曲线可以看出,未经超声波处理的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液冷却速度很快,结晶过程中温度降低较迅速;而经过超声处理后,随着超声波功率(0 W、50 W、100 W、200 W)的提高,超声处理时间(0 s、40 s、120 s)的延长,处理后的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液冷却速度减慢,溶液的温度降低速率减缓。这主要是由于引入超声波后,超声波在溶液中将产生热效应<sup>[1]</sup>。

输入的超声功率越大、处理的时间越长,热效应就越明显,热效应产生的热量被  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液吸收所致。

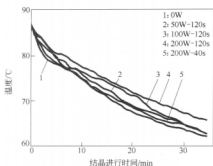


图4  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液结晶过程中的温度变化

### 3.4 超声波对 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 结晶晶粒的影响

通过控制超声波的输入功率、处理时间,可以改变  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的过饱和度,并影响溶液中晶体的生长速度,由于晶体的晶粒度是晶体生长速度和生长过程中溶液过饱和度的函数,所以超声处理可以对晶体的晶粒度产生影响<sup>[2]</sup>。这主要表现在超声波存在的状态下,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液结晶体的晶粒度通常小于没有引入超声波所得结晶体的晶粒度;而且随着超声功率的增大 (0 W、50 W-120 s、100 W-120 s、200 W-120 s、250 W-120 s)、超声处理时间的延长 (0 W、200 W-40 s、200 W-80 s、200 W-120 s),超声波处理对  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液结晶体晶粒度的细化效果明显得到改善 (如图5所示)。

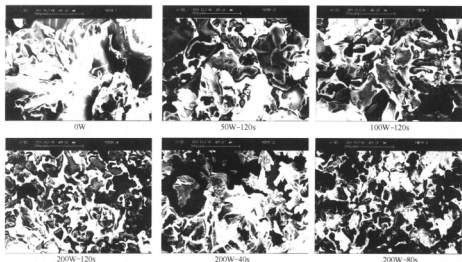


图5 不同超声条件下  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液结晶体的形貌 ( $\times 100$ )

## 4 结论

- (1) 在相同的结晶条件下,超声导入可缩短  $\text{NH}_4\text{Cl}$  成核时间和白化时间,其作用与超声强度和超声处理时间成正比。
- (2) 在相同的结晶条件下,超声导入可改变  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结晶量,本实验条件下,随着超声强度的提高,结晶体的数量也随之增加。
- (3) 在相同的结晶条件下,超声导入可减缓  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结晶过程中温度降低的趋势,随着超声强度的提高和超声处理时间的延长,溶液温度降低速率减缓。
- (4) 在相同的结晶条件下,超声导入可改变

$\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体的晶粒度,随着超声强度的提高和超声处理时间的延长,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体细化效果愈明显。

### 参考文献

- 1 冯若,李化度.声化学及其应用.合肥:安徽科学出版社,1992: 27~63
- 2 郭志超,李鸿,王静康,等.超声波对结晶过程的作用及机理.天津化工,2003,17(3):1~4
- 3 赵茜,高大维.在食品结晶成核中应用超声探讨.食品工业科技,1997,(5):71~72
- 4 Kapustin A P. The Effects of Ultrasound on The Kinetics of Crystallization. New York: Consultants Bureau, 1975: 36
- 5 Mason T J, Lorimer J P. Sonochemistry: Theory, Applications and

Uses of Ultrasound in Chemistry. England: Ellis Horwood Limited, 1982: 124

- 6 赵维华,陈启元,张平民,等.强化过饱和铝酸钠溶液种分过程的研究进展.轻金属,2000,(4):29~32
- 7 陈钧.见:全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集.石家庄,1996:50~52
- 8 胡爱军,丘秦球,门杰,等.超声场强化溶液结晶研究进展.应用声学,2002,21(4):44~48
- 9 王光龙,侯翠红,张宝林.声场对过磷酸钙生产中磷矿硫酸反应的影响.化工矿物与加工,2002,31(6):8~10

# 不同组成铁基二元合金的电脉冲孕育处理试验研究<sup>\*</sup>

张宏艳<sup>1</sup> 王静松<sup>1,2</sup> 薛庆国<sup>1</sup> 孙伟<sup>1</sup> 曹立军<sup>1</sup>

(1 北京科技大学 2 北京科技大学博士后流动站莱钢工作站)

**摘要:**以铁基二元合金为研究对象,采用 Fe-1.5%Si、Fe-2.5%Si、Fe-5.1%Ni、Fe-4.8%Mn 合金作为试验原料,主要研究了在相同电脉冲处理参数下具有不同性质的合金元素的铁基二元合金对电脉冲孕育处理的响应。试验结果表明:电脉冲孕育处理对 Fe-Si 合金和 Fe-5.1%Ni 合金凝固组织的影响比较明显,经过电脉冲孕育处理后凝固组织中中等轴晶区的面积都得到了不同程度的增大,柱状晶得到细化;而 Fe-4.8%Mn 合金的组织在电脉冲孕育处理前后没有发生明显变化。

**关键词:**电脉冲 凝固组织 铁基二元合金

## Experimental Research on Different Iron-base Binary Alloys Treated by Electric Pulse

Zhang Hongyan<sup>1</sup> Wang Jingsong<sup>1,2</sup> Xue Qingguo<sup>1</sup> Sun Wei<sup>1</sup> Cao Lijun<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Post-doctoral Station of USTB, Post-doctoral Work Station of Laigang Group)

**Abstract:** Based on iron-base binary alloys, This work adopted Fe-1.5%Si, Fe-2.5%Si, Fe-5.1%Ni, Fe-4.8%Mn alloy as materials and focused attention on the effect of the same electric pulse treating on the iron-base binary alloys with different alloying element. The experimental results on Fe-Si alloy and Fe-5.1%Ni alloy show that great changes occurs on the solidification structure with this technology. The area of the central equiaxed grain zone on the solidification structure has been enlarged and the size of columnar crystals has been refined, but Fe-4.8%Mn alloy experiment shows that the solidification structure has little changes.

**Keywords:** electric pulse solidification structure Fe-base alloy

## 1 引言

在金属完全处于液态的情况下,利用脉冲电流对金属熔体进行处理,以改善金属的凝固组织,称之为电脉冲孕育处理。电脉冲孕育处理改善金属凝固组织的试验研究近年来取得了很多可喜的成果,将其用于改善 Pb-Sn<sup>[1]</sup>、Al-Si<sup>[2,3]</sup>、铸铁<sup>[4]</sup>和钢<sup>[5,6]</sup>的凝固组织均取得了很好的效果。因此,电脉冲孕育处理技术很有希望成为一种有效改善金属材料凝固组织的方法。但是,电脉冲孕育处理改善金属材料凝固组织的机理仍然有待深入研究。由于电脉冲孕育处理是在金属处于完全液态的条件下进行的,可以认为电脉冲孕育处理的作用与液态金属的结构有关,而液态金属的结构又与其组成元素的性质有关,因此,可以推测,不同组成的合金经电脉冲孕育处理后其

效果也会表现出差异。正是基于这种推理,本试验主要是研究具有不同性质的合金元素组成的铁基二元合金对电脉冲孕育处理的响应,这方面的研究尚未见报道。

## 2 试验方法

本试验选用了几种钢铁材料中常见的元素 Si、Ni、Mn 分别与 Fe 组成铁基二元合金。其中 Fe-Si 和 Fe-Ni 合金组元间电负性差异很小而 Fe-Mn 合金组元间电负性差异较大。

在前人的研究工作中发现电脉冲孕育处理对 Fe-Si 合金的效果较为明显,因此首先进行电脉冲孕育处理 Fe-1.5%Si 和 Fe-2.5%Si 合金的试验,该试验完成后选出对电脉冲孕育处理响应较为显著的硅含量。试验结果为 Fe-2.5%Si 合金对电脉冲孕育处理的响应更明显,进而以

● 基金项目:国家自然科学基金、宝钢集团公司联合资助(No.50574014)。

2.5%Si 作为元素含量基准,将其换算成摩尔含量,Ni 和 Mn 的含量采用与之相同的摩尔分数,进而得出 Fe-Ni 和 Fe-Mn 合金中 Ni 和 Mn 的质量分数分别为 5.1%和 4.8%。

采用不同原料配制电脉冲孕育处理所需二元合金,Fe-Si 合金采用工业纯铁(99.99%)和工业硅首先配制成高硅(约 15%Si)的铁硅合金母料,试验时再用纯铁和该母料配制成所需的 Fe-Si 二元合金;Fe-5.1%Ni 合金采用纯铁和 Fe-42%Ni 合金配制 Fe-5.1%Ni 合金;Fe-Mn 合金采用纯铁和金属 Mn 配制 Fe-4.8%Mn 合金。

试验装置如图 1 所示。试验时取约 1 kg 配制好的试验原料,放入刚玉坩埚中,外套石墨坩埚,将石墨坩埚放入硅钼炉中加热,待料熔化后保温 1 h,预热金属陶瓷电极进行电脉冲处理,试验中合金液温度保持在 1545℃左右,整个过程通  $N_2$  保护。处理完毕后迅速将坩埚自炉内取出浇铸到预热过的样杯中(样杯为圆柱形砂型样杯,尺寸为  $\phi 60\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ ,壁厚 10 mm,热电偶水平位于样杯中间)得到分析试样,同时获得冷却曲线。在中部截取尺寸为  $\phi 60\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的低倍试样,用水砂纸把试样磨光。将磨好后的试样进行侵蚀,不同的合金有不同的侵蚀方法。Fe-Si 合金试样的侵蚀采用 15%过硫酸铵水溶液,室温下侵蚀 4~5 min 即可;Fe-5.1%Ni 合金试样和 Fe-4.8%Mn 合金试样的侵蚀方法为将样品浸入 50%盐酸水溶液中,水浴加热至 70~80℃,侵蚀 20 min。侵蚀后观察低倍组织。

电脉冲处理参数为:频率 1.5 Hz,电压 700 V。

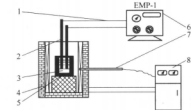


图 1 试验装置示意图

1—电缆;2—电极;3—金属液;4—硅钼炉;5—坩埚;  
6—脉冲发生器;7—热电偶;8—控温仪

### 3 试验结果

#### 3.1 Fe-1.5%Si 和 Fe-2.5%Si 合金的凝固组织变化

Fe-1.5%Si 合金凝固组织的变化如图 2 所示。可以看出电脉冲孕育处理后,Fe-1.5%Si 合金的凝固组织发生了一定的变化。未经电脉冲孕育处理试样,凝固组织中柱状晶十分发达,平均宽度为 4.2 mm,等轴晶区的面积占整个截面的 20.1%。经过电脉冲孕育处理后中心等轴晶区面积没有明显的变化,但平均直径有所减小;柱状晶的平均宽度有了明显变化,平均宽度为 3.7 mm。

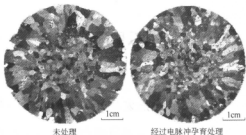


图 2 Fe-1.5%Si 合金的凝固组织变化

Fe-2.5%Si 合金凝固组织的变化如图 3 所示。可以看出电脉冲孕育处理后,Fe-2.5%Si 合金的凝固组织发生了明显的变化。未经电脉冲孕育处理试样,柱状晶十分发达,柱状晶的长度由边缘一直延伸到内部,平均宽度为 3.8 mm,等轴晶区的面积占整个截面的 8.3%。经过电脉冲孕育处理后试样的凝固组织中心等轴晶区比例扩大到 96.9%,几乎全为等轴晶,等轴晶晶粒平均直径为 3.8 mm。

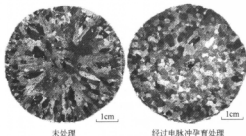


图 3 Fe-2.5%Si 合金的凝固组织变化

#### 3.2 Fe-5.1%Ni 合金的凝固组织变化

Fe-5.1%Ni 合金凝固组织的变化如图 4 所示。未经电脉冲孕育处理的试样,其树枝晶十分发达,经测量,中心等轴晶区面积约占整个截面的 4.8%,等轴晶粒尺寸很小。经过电脉冲孕育处理后的宏观组织中中心等轴晶区面积约占整个截面的 70.1%,只有很少的短小的树枝晶。

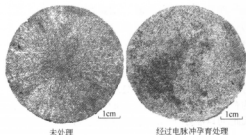


图 4 Fe-5.1%Ni 合金的凝固组织变化



### 3.3 Fe-4.8%Mn 合金的凝固组织变化

Fe-4.8%Mn 合金凝固组织的变化如图 5 所示。可以看出电脉冲孕育处理前后合金的凝固组织没有发生明显改变。

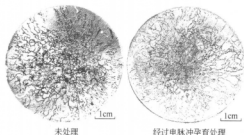


图 5 Fe-4.8%Mn 合金的凝固组织变化

根据以上三组不同合金元素的铁基二元合金试验,分析其凝固组织,通过比较电脉冲孕育处理前后等轴晶面积变化得出电脉冲作用系数:

$$R = A_1/A_2$$

式中  $A_1$ ——处理后凝固组织中等轴晶区面积;

$A_2$ ——处理前凝固组织中等轴晶区面积。

不同合金元素的铁基二元合金电脉冲作用系数如图 6 所示。以此来衡量电脉冲孕育处理的效果。可以看出,经电脉冲孕育处理后,Fe-Ni 合金的效果最明显,Fe-Si 次之,Fe-Mn 合金的效果最弱。

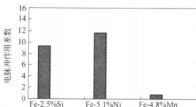


图 6 不同铁基二元合金电脉冲作用系数

### 3.4 经电脉冲孕育处理后合金凝固过程变化

图 7 为实测的电脉冲孕育处理前后 Fe-1.5%Si 合金冷却曲线及其一次微分曲线上特征参数值。通过冷却曲线确定相应的凝固过程的三个特征  $T_n$ 、 $T_G$  及  $\Delta t$ 。 $T_n$  为形核温度,指微分曲线突变点对应的温度,此时因显著形核引起温度曲线一阶微分函数突变,也可以叫做显著形核温度; $T_G$  为平台温度(形核生长时间里对应温度的平均值); $\Delta t$  为形核生长时间,指从  $T_n$  点开始到形核生长结束为止的一段时间。

表 1 为实测的电脉冲孕育处理前后 Fe-1.5%Si 合金冷却曲线及其微分曲线上特征参数值。可以看出,

经电脉冲孕育处理后,合金形核与生长的平台温度明显降低,即合金形核与生长的过冷度增加,而合金凝固时间缩短。

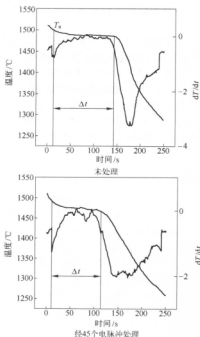


图 7 Fe-1.5%Si 合金的冷却曲线和一次微分曲线

表 1 Fe-1.5%Si 合金电脉冲孕育处理前后冷却曲线特征参数的变化

电脉冲孕育处理情况	$T_n/^\circ\text{C}$	$T_G/^\circ\text{C}$	$\Delta t/\text{s}$
未经电脉冲孕育处理	1501	1489.5	129.8
经过电脉冲孕育处理	1493.2	1475.7	103.4

## 4 试验结果分析

在金属熔体中含有许多类固相原子团簇结构<sup>[7]</sup>,当在金属熔体中施加脉冲电流时,脉冲电流将不可避免的作用于熔体的原子团簇上。根据凝聚态物理的研究结果<sup>[8]</sup>,本文认为合金熔体中异种原子团靠电负性差异结合在一起,元素之间的电负性差异越大,越有利于形成该原子团,形成的原子团越稳定。本试验中,Fe、Si、Ni、Mn 四种元素的电负性分别为 1.8、1.8、1.9 和 1.5<sup>[9]</sup>,Fe 与 Si、Fe 与 Ni 电负性差异很小,所以形成的 Fe-Si 及 Fe-Ni 原子团不稳定。可以想像,脉冲放电产生的作用很容易就能够破碎异种原子团簇,减小异种原子团簇的尺寸,增加异种原子团簇的数量。至于脉冲电流所产生的焦耳热问题,文献<sup>[10]</sup>的研究表明,由焦耳热导致的熔体温度升高可以忽略不计。因此可以推断,当熔体的温度开始降低时,熔体中大量的被破

碎的,尺寸更小的团簇就有可能作为凝固结晶核心形核长大。这样导致最终凝固组织的细化。相反的Fe与Mn电负性差异较大,所以形成的异种原子团簇比较稳定。电脉冲的作用较难改变异种原子团簇的结构。

经过电脉冲孕育处理后异种原子团簇被破碎,异种原子团簇的尺寸被减小,这就意味着凝固形核需要更大的驱动力,这必将导致凝固形核所需过冷度增大。通过Fe-1.5%Si合金冷却曲线测试可知电脉冲孕育处理确实增加熔体凝固过冷度,这在一定程度上验证了以上推论的合理性。凝固形核所需过冷度的增大将导致凝固形核率的提高,凝固速度的加快,凝固时间的缩短,从而促进凝固组织的细化。

## 5 结论

(1) 电脉冲孕育处理对元素间电负性差较小的Fe-2.5%Si合金和Fe-5.1%Ni合金效果明显。Fe-2.5%Si合金等轴晶比例从8.3%增大到96.9%;Fe-5.1%Ni合金等轴晶比例从4.8%增大到70.1%。

(2) 电脉冲孕育处理对元素间电负性差较大的Fe-4.8%Mn合金影响不明显。

(3) 合金熔体中施加电脉冲有利于增大凝固过程

中过冷度,提高凝固速度,缩短凝固时间。

## 参考文献

- 1 王静松,薛庆国,石向东,等.电脉冲处理对Sn-15%Pb合金凝固组织枝晶形态的影响.北京科技大学学报,2005,27(2):193~196
- 2 Wang Jingsong, Xue Qingguo, Chang Guowei, et al. Effects of electric pulse on microstructure of Al-Si alloy in liquid and solid states. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2004,11(2): 123~126
- 3 Shi Xiangdong, Wang Jingsong, Xue Qingguo, et al. Effect of electric pulse treatment on solidification structure of an Al-15% Si alloy. Rare Metals, 2005, 24(3): 289~291
- 4 李相臣.电脉冲孕育处理改变铸性凝固过程及组织的试验研究:[硕士学位论文].北京:北京科技大学,2002
- 5 王建中,王静松,常国威,等.电脉冲孕育处理对连铸Q235钢小方坯凝固组织的影响.辽宁工学院学报,1999,19(2):1~4
- 6 薛庆国,王静松,何宇明,等.中间包钢水电脉冲孕育处理对电工钢连铸坯组织的影响.特殊钢,2004,25(2):53~55
- 7 边秀房,王伟民,李辉,等.金属熔体结构.上海:上海交通大学出版社,2003
- 8 冯瑞,金国钧.凝聚态物理学.北京:高等教育出版社,2002
- 9 迟玉兰,辛剑,牟文生,等.无机化学.北京:高等教育出版社,1990
- 10 Nakad M. [Thesis for Master of Science]. Massachusetts Inst. Tech., 1985

# 宣钢连铸坯热装热送工艺的分析与探讨

张国良 田乃媛 徐安军 贺东风

(北京科技大学)

常贺起

(宣化钢铁股份有限公司)

**摘 要:** 针对宣钢棒、线、型材、带钢实际生产中连铸坯热装热送存在的若干问题,在详细解析的基础上,提出了改进连铸坯热装热送现状的措施。

**关键词:** 连铸坯热装热送 热装温度 热装率 节能降耗

## Analysis and Discussion on Hot Delivery and Hot Charging Process of Continuous Casting Billet in Xuan Steel

Zhang Guoliang Tian Naiyuan Xu Anjun He Dongfeng

(University of Science and Technology Beijing)

Chang Heqi

(Xuanhua Iron and Steel Group Co., Ltd.)

**Abstract:** According to the existing problems in HDR practice of bar, wire, beam and strip steel production, based on the detailed analysis, several measures are put forward to improve the present status of HDR.

**Keywords:** delivery and hot charging of continuous casting billet temperature of hot charging rate of hot charging energy saving and consume reducing

### 1 引言

能源是国民经济和社会发展的物质基础。节约能源对提高经济效益,推动技术进步,合理利用资源,减少污染等起着重要的作用。对钢铁企业而言,能源的消耗费用是企业生产成本中最主要的可控部分,降耗是企业市场经济条件下生存和发展的重要途径。

宣钢近几年依靠科技进步和科学管理,在节能降耗方面已经取得了很大的进步。在2000年以前,铁钢比是1.35,吨钢综合能耗高达1429 kg/t(ce),到2004年吨钢综合能耗已降低为850 kg/t(ce),2005年吨钢综合能耗降为764 kg/t(ce)。目前宣钢存在的另一问题是连铸坯的热装热送。由于连铸—轧钢之间的布置

方式,给连铸坯的热装热送带来了一系列的困难,需要专门对连铸坯的热装热送工艺进行分析和探讨,寻求解决方案,进一步节能降耗。

### 2 宣钢连铸坯热装热送工艺现状

宣钢连铸—轧钢之间的布置方式中,只有棒材厂实现了辊道运输,运输距离短,时间快,热装热送温度高,热装率高,属于连铸坯直接热装轧制(CC—DHCR);其他的铸坯的运送方式仍靠汽运来完成,属于连铸坯热装轧制(CC—HCR),中间的吊运工序多,热装温度低。根据宣钢测试数据统计,连铸坯的热装热送情况如表1所示。

表1 宣钢连铸坯热装热送现状

项 目	轧钢厂	棒 材 厂	一 高 线 厂	小 型 厂		
				一小型厂	二小型厂	带钢厂
生产能力		82.7 万 t/a	65.5 万 t/a	56.6 万 t/a	57 万 t/a	81 万 t/a
成材率		97.9%	98.3%	97.3%	97.3%	97.58%

续表 1

项 目	轧钢厂	棒 材 厂	一 高 线 厂	小 型 厂		
				一小型厂	二小型厂	带钢厂
原料来源		4号连铸机	4号、5号连铸机	1号、2号、3号连铸机		
铸坯在台上温度		855℃	840℃	828℃		
热装车温度			634℃	786℃		
运输方式		辊道	汽车	汽车		
运输距离		80 m	800 m	6 km		
装车时间			15 min	10 min		
运输时间		17 min	15 min	40 min		
卸车时间			10 min	10 min		
铸坯在上料台架温度			482℃	645℃		
铸坯入炉温度		700℃	405℃	447℃		
热装率		60%	50%	30%		

### 3 宣钢连铸坯热装热送存在的问题

由表 1 可以看出,宣钢连铸坯热装热送存在如下问题:

(1) 热装热送的周期长。连铸到一高线厂的距离有 800 m 左右,至少需要 40 min 的时间才能把连铸坯运送到一高线厂的上料台架,连铸到小型厂的距离有 6 km 左右,至少需要 60 min 才能把连铸坯运到小型厂的上料台架。

(2) 热装热送温降大。一高线厂的连铸坯入炉温度只有 405℃,小型厂的连铸坯入炉温度只有 447℃。

(3) 热装率低。棒材厂的热装率有 60%,小型厂的加热炉宽度只能接收 25 t 炉区的 1 号、2 号、3 号连铸机生产的定尺为 3.5 m 的铸坯,而 110 t 炉区的 4 号、5 号连铸机生产的定尺为 12 m 的铸坯只有经过空冷到常温,人工切割后才能进入小型厂的加热炉,使得小型厂的热装率只有 30%。

### 4 宣钢改进连铸坯热装热送工艺的措施

(1) 建立健全各项管理制度。加强基础管理工作,做好各个部门的组织协调。

(2) 加强生产组织,按市场需求制定计划及排序。密切产销衔接,月计划编排充分考虑生产的相关要素,排定各条线的生产顺序,同时合理的界定生产批量。

(3) 设置保温坑。由于新炉区没有更多的铸坯位,连铸机生产的铸坯必须尽快地运走。经实验测定<sup>[1]</sup>,在保温坑内的连铸坯温降速度为 0.3~0.4℃/min,而未进保温坑的连铸坯在大气中的空冷速度约为 4℃/min,保温坑的保温效果十分明显。

(4) 改造磁吊天车。设计“C”形<sup>[2]</sup>吊钩可以解决磁吊的温度限制问题。通过对磁吊天车的改造,使得连铸坯热装温度有了很大的提高,以 800℃ 的装车温

度计算,而现在的装车温度为 634℃,则可以提高 166℃。由文献[3]查得,800℃ 时,钢坯比热容为 0.703 kJ/(kg·℃),634℃ 时,钢坯比热容为 0.61006 kJ/(kg·℃),可以计算出吨钢节约能量:  $0.703 \times 800 \times 1000 - 0.61006 \times 634 \times 1000 = 175621.96$  kJ,折合标煤:6.0 kg/t。

以一高线厂为例,二高线厂设计能力年产 45 万 t,成材率以 98% 计算,一高线厂按照表 1 的数据可以计算出高线厂一年可以节约能源如表 2 所示。

表 2 高线厂节能降耗与热装率的关系

热装率/%	45	50	55
降耗/万 t			
一高线厂	0.178	0.198	0.218
二高线厂	0.124	0.138	0.151

由表 2 看出,实现天车改造,按照目前 50% 的热装率,一高线厂一年节约的能源相当于 0.198 万 t 标煤。二高线厂达产后,达到 50% 的热装率,一年节约的能源相当于 0.138 万 t 标煤。

(5) 对铸坯进行在线或离线短定尺切割。120 t 转炉投产后,25 t 炉区的无需再冶炼就可以满足生产需要,这样在很大程度上影响了小型厂的热装率,而新炉区的连铸坯又不能直接进入小型厂的加热炉,使得小型厂的热装率为零。如果对新炉区的连铸坯进行在线短定尺短切割,或者对铸坯进行离线切割,再热装热送到小型厂直接入炉,这样不但没有降低小型厂的热装率,而且在很大程度上还可以提高小型厂的热装率。

按小型厂现在热装温度 786℃ 计算,如果没有对铸坯设置在线或离线短定尺切割,按照人工切割后入炉,温度为室温 25℃,由文献查得,786℃ 时,钢坯比热容为 0.69544 kJ/(kg·℃),25℃ 时,钢坯比热容为 0.4765 kJ/(kg·℃),可以计算出吨钢节约能量:

$0.69544 \times 786 \times 1000 - 0.4765 \times 25 \times 1000 = 534703.3 \text{ kJ}$ ,折合标煤:18.26 kg/t。

以小型厂为例,根据表1的数据可以计算出小型厂一年可以节约能源如表3所示。

表3 小型厂节能降耗与热装率的关系

热装率/%	30	35	40
降耗/万 t			
一小型折合标煤	0.319	0.372	0.425
二小型折合标煤	0.321	0.374	0.428
带钢厂折合标煤	0.455	0.530	0.606
总计	1.095	1.276	1.459

由表3看出,实现对铸坯在线或离线短定尺切割,小型厂如果按照目前30%的热装率,一年节约的能源相当于1.095万t标煤。热装率每提高5%,可以节约能耗相当于标煤0.18万t左右。

(6) 做好汽运过程的保温工作。由表1可以看出,运往小型厂的铸坯有保温罩保温,在运行的40 min的时间内温降只有141℃,而运往一高线厂的铸坯没有保温罩保温,在运行的15 min内有142℃的温降,由此可见,保温罩的作用是很重要的,保温效果也是很明显的,因此汽运铸坯应必须具备保温装置。120 t转炉投产,运往高线厂的汽运连铸坯必须设计保温罩,同时完善现有的热装热送保温措施。

以高线厂为例,实现天车改造后,装车温度可以达到800℃,如果采用保温运输,按照现有的保温能力计算,在15 min的运输时间内温降为53℃,即到达高线厂的温度为747℃,如果没有保温措施,到达温度为482℃,查得,在747℃时,钢坯比热容为0.67438 kJ/(kg·℃),482℃时,钢坯比热容为0.5605 kJ/(kg·℃),可以计算出吨钢节约能量: $0.67438 \times 747 \times 1000 - 0.5605 \times 482 \times 1000 = 233600.86 \text{ kJ}$ ,折合标煤:7.96 kg/t。

由此计算出高线厂一年可以节约的能源如表4

所示。

由表4看出,实现保温运输,按照目前50%热装率,一高线厂一年节约的能源相当于0.264万t标煤,二高线厂达产后,达到50%的热装率,一年节约能源相当于0.183万t标煤。

表4 高线厂节能降耗与热装率的关系

热装率/%	45	50	55
降耗/万 t			
一高线厂折合标煤	0.237	0.264	0.290
二高线厂折合标煤	0.165	0.183	0.201

## 5 结论

结合宣钢实际,在详细解析的基础上,提出改进连铸坯热装热送工艺采取的措施:

- (1) 建立并健全各项管理制度,加强基础管理工作;
- (2) 加强生产组织,按市场需求制定计划及排序;
- (3) 设置保温坑,保证连铸坯的热装热送温度,同时提高铸坯的热装率;
- (4) 改造磁吊天车,提高铸坯的装车温度;
- (5) 对铸坯进行在线或离线短定尺切割,提高铸坯装车温度,提高热装率;
- (6) 做好汽运过程的保温工作,提高热装热送温度。

依上措施,按照现在的热送率计算,每年节约的能量相当于1.88万t的标煤的能量,吨钢节能4.12 kg/t (ce)。

## 参考文献

- 1 高仲龙,蒋扬虎,高光宁,等.连铸坯在保温坑内的保温过程和效果计算.工业加热,1999,(1):3
- 2 姜振峰.连铸坯热装热送的技术改造.中国冶金,2004,(9):31
- 3 郭清阁,潘涛.连铸坯热装热送节能浅析.冶金能源,2005,(24):21~24

# 转炉特钢流程炼钢—轧钢过程中间坯库库存优化

卢军辉<sup>1</sup> 刘 青<sup>1</sup> 张立强<sup>2</sup> 白素宏<sup>1,2</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院 2 石家庄钢铁有限责任公司)

**摘 要:** 阐述了钢厂 MES 的功能架构和其在钢厂库存管理中的作用,指出有库存管理技术手段的不足,同时提出了解决办法,并提出了库存管理变革的方向,对企业信息化建设和完善具有促进作用。

**关键词:** 库存管理 MES 中间坯库 钢厂

## Storage Area Optimization for Steelmaking—Rolling Process in BOF Special Steel Plants

Lu Junhui<sup>1</sup> Liu Qing<sup>1</sup> Zhang Liqiang<sup>2</sup> Bai Suhong<sup>1,2</sup>

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing  
2 Shijiazhuang Iron and Steel Co., Ltd.)

**Abstract:** The functional frame of MES and its role in storage management in steel enterprise were described in this paper. The leak of technology management was also pointed out, and then a resolving method was discussed. Meanwhile, the direction of storage optimization was put forward, and it's helpful for enterprise informatization.

**Keywords:** storage management MES midst storage steel plants

## 1 引言

库存控制又称库存管理,是对制造业或服务业内生产、经营全过程的各种物品以及其他资源进行管理和控制,使其储备保持在经济合理的水平以内。钢厂的主流产品具有重量重、体积大的特点,对在制品库存需要考虑到产品在存放空间中的定位、存放空间的限制、合理库存量等问题。在钢厂制造执行系统(Manufacturing Execution System, MES)的体系结构中,库存管理系统是重要的组成部分,它分别与 MES 中的物料跟踪系统和质量管理系统,公司级的销售管理系统,以及下游生产线的 MES 等系统紧密相关<sup>[1]</sup>。

## 2 钢厂 MES 的功能

目前,钢厂的 MES 以过程数学模型为核心,连接企业上层 ERP(企业资源计划系统)实时数据库,对整个生产流程进行实时监视、诊断和控制,完成单元整合和系统优化,在 PCS(生产过程层)进行物料平衡跟踪分析,依据订单安排钢铁生产计划,实施调度、排产及优化,进而对生产过程的物质流、能量流和信息流进行统一监控、分析、控制和优化<sup>[2]</sup>。其技术架构如图 1 所

示,功能架构如图 2 所示。

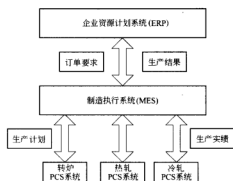


图 1 MES 技术架构<sup>[3]</sup>

钢厂 MES 包括制造标准管理、作业计划编制、生产指令生成及下达、全面质量设计与生产管理、物料跟踪、生产实绩收集及生产统计、库存管理和生产成本的实时控制、生产设备运行状况监视等功能。其主要作用是根据 ERP 系统下达的合同计划,通过生产调度、生产统计、成本控制、物料平衡和能源管理过程组织生产,并将信息加以采集、传递和加工处理,及时呈报

ERP系统,达到实现ERP与PCS间数据的无缝连接与共享,实现对现场生产、质量控制与管理目的。图2中

的业务计划系统(BPS)包括ERP、SCM和CRM等系统。

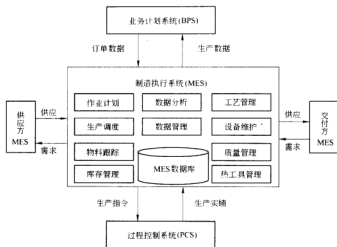


图2 钢厂MES功能架构<sup>[1]</sup>

### 3 MES在库存管理中的作用

在MES的信息集成环境中,库存管理系统不但可以从其他系统获取必要的信息,提高库存管理业务的自动化程度和管理精度,让管理人员了解库存中铸坯的状态和位置信息,而且能够向外部系统,如ERP和生产计划系统提供产品实物信息、对相关的生产经营过程提供支持。

### 4 现有库存管理技术的不足

现有钢厂库存管理技术包括了笔录式统计和借助财务管理软件,也有的两者同步进行,但是各有不足,分述如下。

#### 4.1 库存管理原始笔录式统计的不足

在原始笔录式统计的钢铁厂传统库存管理方式下,仓库物品的基本信息、物品类别、计量单位、物品的验收、入库、发放、保管、库存的审核、盘点和月结方面等都必须产生文字性的记录报告,工作繁重琐碎且效率低,透明度不高,难以进行实时监控,易导致漏账和库存积压等现象。

#### 4.2 借助财务管理软件进行简单资金管理的不足

许多钢厂借助财务管理软件,例如用友等进行资

金管理,虽然资金流进入计算机进行处理,但是物流信息仍然采用原始的笔录式统计,这使得资金流与物流处于隔离状态。这不符合系统信息化条件下“物流—资金流—信息流”一体化的协调机制,因而其本质也不是全面的系统信息化。

### 5 MES中库存管理系统实现手段及方法

图3为笔者所在课题组开发的库存管理信息系统软件的结构示意图,图4为石钢库存管理系统第一层数据流图,图5为其操作界面。该系统可以从公司SAP系统中的物料需求计划取得钢坯的生产数据,从质量管理系统取得钢坯的质检数据,向公司的下游轧制车间提供出库、入库数据,以及钢坯的实际状态信息。另外,管理人员可以进行查询和修改,随时了解库中钢坯的存在信息。

#### 5.1 库存管理系统基本目标

该系统的基本目标是:全面管理钢坯的信息,对钢坯入库、出库、退库等业务进行及时准确的记录和反映,加强库房与部门的业务配合;设立库存台账,记录和反映各种库存处理业务,为相关部门和系统提供详实的库存信息;实现精确的库位管理,提供灵活的配货功能,提高库存管理效率和货物发运效率。

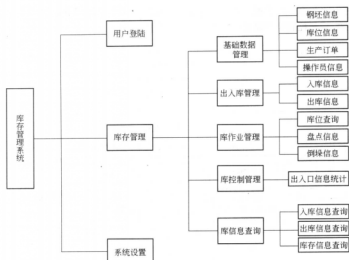


图3 库存管理系统结构示意图

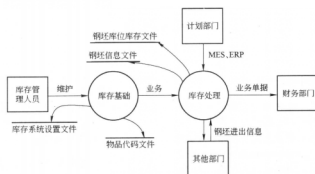


图4 库存管理系统第一层数据流程图

入库单编号	操作员代号	入库日期
120060502016205714	01	2006-5-2
120060502016205998	01	2006-5-2
120060502016205421	01	2006-5-2
120060502016207926	01	2006-5-2
120060502016105412	01	2006-5-2
120060502016105414	01	2006-5-2
120060502016205112	01	2006-5-2
120060502016107108	01	2006-5-2
120060502016205115	01	2006-5-2
120060502016105111	01	2006-5-2
120060502016105808	01	2006-5-2
120060502016205816	01	2006-5-2
120060502016205679	01	2006-5-2
120060502015114936	01	2006-5-2
120060502015202499	01	2006-5-2
120060502014105807	01	2006-5-2
120060502016100751	01	2006-5-2

入库单编号	120060502016105108 (18位)
操作员代号	01 (7位)
入库炉号	6105108
入库数量	6
单位	支
入库时间	2006-5-2
库位号	030102 (8位)

操作按钮：入库、修改、删除、退出

图5 入库信息管理界面



## 5.2 库存管理系统功能结构

本库存管理信息系统包括基础数据管理、出入库管理、库作业管理、库控制管理、库信息查询等模块。

(1) 基础数据管理——是库存管理系统的基础,为整个系统的运行提供最基础的数据和初始化。后续模块的操作和业务的实现都是依赖于此模块提供的设置。根据钢厂的库存管理模式和习惯,共有四类信息需要进行初始化设置:钢坯信息,库位信息,操作员信息和生产订单信息。

(2) 出入库管理——连铸工序生产的钢坯进入半成品库中的过程。在入库操作中,首先需要审核入库钢坯是否达到要求,记录入库的连铸坯的炉号、支数、入库日期、操作员编号和入库位置等信息。因此,此模块要实现对以上这些信息的录入、修改、删除和显示的功能,同时记录出库的钢坯的信息。

(3) 库作业管理——在固定时间段对库存中的钢坯状态进行盘点,或者在空闲时间进行库作业操作。

(4) 库控制管理——该模块可以对出入库信息进行统计,为下游轧制生产系统提供数据支持。

(5) 库信息查询——该模块提供灵活的库存查询功能,通过该功能可以随时掌握库存状况和生产经营信息。

## 5.3 库存管理系统应用实例

该库存管理系统作为 MES 的子系统之一应用在石家庄钢铁有限责任公司(以下简称“石钢”)第三轧钢厂半成品库库存管理中。

由表 1 可以看出,第三轧钢厂在整个生产中占有重要的地位。在实际生产中,第三轧钢厂的半成品库也是所有半成品库中最为复杂和操作难度最大的仓库。在第三轧钢厂半成品库中只有 17 个垛位,却要存放 60~70 个钢种的钢坯,这样的生产实际状况,给库存的管理带来非常大的难度,采用该系统后可以随时了解库房中钢坯的位置和状态,入库信息管理操作界面如图 5 所示。

表 1 石钢现有轧制车间生产状况

名称	尺寸/mm	坯形/mm×mm	生产能力/t·d <sup>-1</sup>	定尺/m	备注
第一轧钢厂	φ70~φ130	180×220 220×300	1200~1300	2.3~3	附带开坯横立式
第二轧钢厂	φ32~φ65	180×220 150×150	1200	2.7~3	横立式
第三轧钢厂	φ13.2~φ57	150×150	2800~3000	12	连轧
第四轧钢厂	φ50~φ160/170	280×320 300×360	1300~1500	6	连轧

## 6 钢厂库存管理方式变革的方向

(1) 统一化。即把库存管理作为构成供应链(SCM)纵向统一系统的一个环节加以定位。近年来,依靠 ERP/MES/SCM 等信息管理手段,许多工厂已经实现了客户—订单—原料—生产—库存各个阶段物质、信息流的统一管理。其中,库存管理也被作为其中一环得到了定位。

(2) 综合化。综合性库存管理是指有计划地控制钢厂内的所有库存,中间坯库、成品库等,实现市场动态需求和用户消费的关联性。

(3) 清晰化。为了提高钢厂运行效率,目前钢厂在生产管理、成本管理、财务管理等方面都力求强化,库存管理也不例外,而且还要增加库存预警机制<sup>[4]</sup>。不论进行哪个方面的强化管理,共同的原则是促进计划—生产—审核循环。

(4) 信息化。随着经营环境的变化,库存管理所要求的功能和作用将越来越高,精度要求也更高,再加上钢厂信息化程度的提高,必然要求库存阶段也逐步实现信息化管理。

## 7 结论

在 MES 的信息集成环境下,库存管理系统不但可以从其他管理系统获取必要的多种信息,提高库存管理业务的自动化程度和管理精度,还能够向外部接口系统提供产品实物信息,并对相关的生产经营过程提供支持。本文结合作者所在课题组开发的软件系统及其实际应用经验,探讨了库存管理系统的功能架构和其在企业库存中的作用,对建立和运用钢厂 MES 具有指导意义和参考作用。同时,提出了今后库存变革的方向是向统一化、综合化、管理化和信息化的方向发展。

## 参考文献

- 李铁克, 张文新, 崔建双. 钢铁企业制造执行系统的体系结构. 冶金自动化, 2003, 4: 18~21
- 郑秉林, 胡理元, 常春光. 一体化钢铁生产计划系统的研究现状与展望. 控制工程, 2003, 10(1): 6~10
- 毕英杰. MES 的整体架构及在钢铁行业的应用. 控制工程, 2005, 12(6): 530~532
- Krisztian Bona. Optimisation of inventory control systems with genetic algorithms. Periodics Polytechnic Ser. Transp. ENG., 2005, 33(1~2): 89~102

# 莱钢宽带生产线工序产能解析

刘晓军<sup>1,2</sup> 刘 青<sup>1</sup> 刘同才<sup>2</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院 2 莱芜钢铁股份有限公司生产处)

**摘 要:** 通过对莱钢宽带生产线工序产能的解析,得出制约其产能发挥的主要因素;在此基础上,提出了工序产能优化建议。

**关键词:** 钢厂 宽带 产能 解析

## Throughput Analysis of Hot Coil Productive Process at Laigang Steel

Liu Xiaojun<sup>1,2</sup> Liu Qing<sup>1</sup> Liu Tongcai<sup>2</sup>

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing

2 Productive Department, Laiwu Iron and Steel Co., Ltd.)

**Abstract:** Through the analysis of the throughput from hot coil productive process at Laiwu steel, and the main factor which restricted process productive capacity was discovered. On the basis of this, the suggestion of throughput optimization for working procedures was put forward.

**Keywords:** steel plants hot coil throughput analysis

## 1 引言

莱钢新区现有3座120 t顶底复吹转炉,3座120 t钢包精炼炉,3台连铸机,其中1号异型坯连铸机,三种铸坯断面BB1(555 mm×440 mm×90 mm)、BE2(750 mm×370 mm×90 mm)、BE3(1024 mm×390 mm×90 mm),供大H型钢生产线;2号板坯连铸机,铸坯断面160 mm×(750~1400)mm,供宽带生产线;3号板坯连铸机,铸坯断面(200/250 mm×(1500~2100)mm),全部进行销售。宽带生产线主要生产(2.0~20.0)mm×(750~1350)mm的宽带卷,由2号板坯连铸机供应原料,由于宽带钢效益较好,公司生产组织原则要确保这条生产线的高效运行。按照设计,3座转炉年生产能力400万t,2号板坯连铸机210万t,宽带线200万t。因此,根据目前生产条件和时间参数的测量统计结果,如表1所示,通过对这条生产线各工序的生产能力进行解析,对发挥其最大产能具有十分重要的意义。

表1 转炉—精炼—连铸过程时间参数统计

工序名称	铸坯断面 /mm×mm	平均值 /min	最大值 /min	最小值 /min	样本数 /炉
转炉冶炼周期		44	59	33	180
精炼周期		38	52	24	180

续表1

工序名称	铸坯断面 /mm×mm	平均值 /min	最大值 /min	最小值 /min	样本数 /炉
连铸浇铸时间	160×1060	37.2	43	32	180
	160×1260	31	39	27	180
	160×1360	29.2	37	26	180
	平均值	33	43	26	
宽带轧制节奏		169 s	265 s	122 s	270

## 2 炼钢工序产能分析

转炉产能主要与冶炼周期、出钢量和作业率三个参数有关。目前,在铁水比例88%~90%的炉料结构条件下,转炉平均出钢量为122 t,按照计算公式:

$$P_{LSE} = \frac{525600 Q_{LSE} \eta_{LSE}}{\tau_{LSE}} \quad (1)$$

式中  $P_{LSE}$ ——单炉平均年产量, t/a;

$Q_{LSE}$ ——转炉平均出钢量, t;

$\eta_{LSE}$ ——转炉的日历作业率, %;

$\tau_{LSE}$ ——转炉的平均冶炼周期, min。

可得出单座120 t转炉年产量分别与冶炼周期、转炉作业率之间的关系,分别如图1和图2所示。

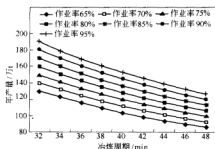


图1 120 t 转炉年产量和冶炼周期之间的关系

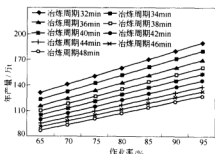


图2 120 t 转炉年产量和日历作业率之间的关系

从表1实测时间参数看,转炉冶炼周期基本在44 min左右,实际作业率80%,单座转炉的年产量为116万t,三座转炉年产量348万t,与400万t设计能力相比差距较大,主要原因是,与同类型转炉相比冶炼周期偏长,原因是炼钢新区的铁水供应并不充分,转炉经常处于轮流等待铁水状态,一般情况下不能保证三座转炉同时生产,因此,各环节的工序时间参数相对波动较大,“柔性时间”<sup>[3]</sup>较长。实测每包钢水转炉平均吹氧冶炼时间16.6 min,一般需要二次冶炼,溅渣护炉4 min,出钢时间4 min,取样耗时3 min。为此,根据炼钢过程系统控制策略中的“能耗最小”原则<sup>[2,3]</sup>,将转炉出钢完毕开始溅渣护炉和等待加铁废钢等环节上的柔性时间进行优化、协调和最小化,可以缩短5~8 min,冶炼周期控制在38 min以内,如果进一步缩短冶炼周期,只有通过优化供氧工艺,减少冶炼时间来实现。如果冶炼周期缩短到38 min,转炉作业率仍按80%,则单座转炉具备135万t的年生产能力,三座转炉可实现405万t,即可达到年设计生产能力。

根据对精炼工序时间参数实测结果,平均精炼周期38 min,目前条件下完全能够与转炉节奏相匹配,满足转炉的生产能力。但是,由于实际生产过程并未按照“炉机对应”原则,在转炉、精炼炉和连铸机之间形成一定的“定炉对定机”的匹配关系<sup>[2]</sup>,造成天车交叉作业,

钢水包在转炉出钢位外等待天车、吊运途中停顿和在精炼站外等待进站等环节柔性时间长,使出钢结束后到开始进精炼站过程可优化时间比例即柔性时间与过程时间之比达到50%以上,钢水温降速率达到3.16℃/min,精炼操作时间不十分稳定,精炼炉并不能完全发挥出升温作用,存在进一步缩短精炼周期的可能性。

### 3 连铸工序产能解析

根据连铸机的生产状况,对生产比例最大的160 mm×1060 mm、160 mm×1260 mm、160 mm×1360 mm三种断面板坯的产能进行计算。根据“拉速决定流量”原则,连铸机的拉速决定了炼钢厂系统过程物质流量,连铸机的运行状况体现了炼钢厂的生产效率,决定着炼钢厂的生产规模,拉速决定流量原则的数学表达式见式<sup>[2]</sup>:

$$P_{\text{CCM}} = 525600 \eta_{\text{CCM}} S_b v_s \eta_{\text{CCM}} \quad (2)$$

式中  $P_{\text{CCM}}$ ——连铸机的年产钢坯能力, t/a;

$\eta_{\text{CCM}}$ ——连铸机日历作业率, %;

$n$ ——连铸机流数;

$\rho$ ——带液芯钢坯的密度,取7.4 t/m<sup>3</sup>;

$S_b$ ——连铸坯断面面积, m<sup>2</sup>;

$v_s$ ——连铸机拉速, m/min。

按照实际每炉成坯量122 t,铸坯密度7.4 t/m<sup>3</sup>,连铸机作业率93.68%,拉速1.3 m/min,连铸机2流,则产能计算结果如表2所示。其中,生产比例最大(70%以上)的160 mm×1260 mm断面板坯年产能与连铸机拉速、连铸机作业率之间的关系,分别如图3和图4所示。

表2 连铸工序产能计算结果

铸坯断面/mm×mm	每炉钢水平均浇铸时间/min	连铸机作业率/%	连铸机拉速/m·min <sup>-1</sup>	全年生产量/万t
160×1060	37.2	93.68	1.3	161
160×1260	31.0			191
160×1360	29.2			206
平均值	33.0			187

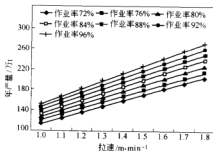


图3 160 mm×1260 mm 断面板坯连铸机年产能和拉速之间的关系

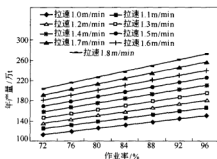


图4 160 mm×1260 mm断面板坯连铸机  
年产能和作业率之间的关系

目前,由于生产组织过程中确保这条线的生产,所以连铸机作业率达到93.68%,与国内同类设备相比居较高水平。但是从计算结果看,即使在这样的作业率条件下,连铸工序平均产能也只有187万t,不能实现210万t的年设计生产能力。分析原因主要是这条板坯连铸设计最高拉速是2.2 m/min,但从投产后的实践发现,按照目前设备实际装备和工艺操作水平,拉速达到1.4 m/min以上时,“漏钢”事故频繁发生,板坯的三角区裂纹、表面裂纹等缺陷比例显著增加。因此,实际操作只能把拉速控制在1.25~1.35 m/min范围内。根据“拉速决定流量”原则可知,当连铸坯断面尺寸确定后,连铸机拉速的高低决定了炼钢厂系统过程物质流量的大小。因此,如果连铸工序继续提高产量,只有通过提高拉速来解决。

#### 4 宽带轧制工序产能解析

宽带线的生产能力与许多因素有关,包括坯料重量、轧制节奏、轧机作业率、轧机利用系数等。根据宽带生产线实际情况,利用产能计算公式:

$$A_{\text{年}} = \frac{8760 \times 3600 Q K_1 K_2}{T} \quad (3)$$

式中  $A_{\text{年}}$ ——轧钢机年产量, t;

$Q$ ——坯料重量, t;

$T$ ——轧制节奏, s;

$K_1$ ——轧机利用系数;

$K_2$ ——轧机作业率, %。

对原料轧制比例最大的160 mm×1060 mm、160 mm×1260 mm、160 mm×1360 mm的产能进行了计算,取实测平均轧制节奏169 s,轧机利用系数0.85,铸坯密度7.4 t/m<sup>3</sup>,得到宽带线产能与轧机作业率的关系如图5所示。在目前轧机实际作业率90%条件下,采用不同断面坯料,宽带生产线产能水平如表3所示。

从计算结果看出,目前生产条件可以确保宽带线200万t年产量计划的实现,如果原料充分、产品品种

规格理想,这条轧材线具备237万t的年生产能力。

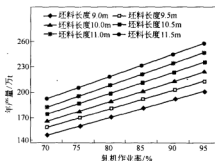


图5 160 mm×1260 mm断面坯料宽带  
年产能与轧机作业率的关系

表3 宽带生产线产能计算结果

铸坯规格 /mm×mm	坯料长度 /m	实测轧制 节奏/s	轧机利用 系数	轧机作业率 /%	年生产能力 /万t
160×1060	9.0	169	0.85	90	161
	9.5				170
	10.0				179
	10.5				188
	11.0				197
	11.5				206
160×1260	9.0				192
	9.5				202
	10.0				213
	10.5				224
	11.0				234
	11.5				245
160×1360	9.0				207
	9.5				218
	10.0				230
	10.5				241
	11.0				253
	11.5				264
平均值					237

#### 5 宽带生产线产能优化方案

通过以上宽带生产线工序产能解析,得到目前条件下工序年产能对比,如图6所示,如果发挥宽带线最大生产能力,至少有50万t的原料缺口;同时,转炉产能远远低于连铸机,需要对整个工序产能匹配关系进行优化。为此,提出以下优化方案:

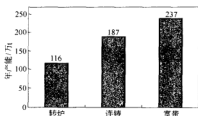


图6 工序实际产能对比图

(1) 对3号连铸机进行适应性改造。在2号连铸机拉速不能提高的情况下,针对3号板坯连铸机的构造特点建议进行适应性改造,向宽带生产线供应原料,投资在300万元左右。改造方案在2006年4月份实施完成后,3号连铸机能够生产的最小坯料断面由原来的200 mm×1500 mm,变为160 mm×1260 mm,每年产量在100万t,完全可以弥补宽带生产线的坯料缺口,比销售板坯年增加效益在1亿元以上。

(2) 按照“定炉对定机”的匹配关系组织生产。根据现场设备布置特点,以及设备的节奏匹配和产能平衡角度,按照“炉机对应”原则<sup>[2]</sup>,采取如图7所示的转炉、精炼炉和连铸机之间的“定炉对定机”匹配关系组织生产,即1号转炉与1号精炼炉、1号连铸机对应,2号转炉与2号精炼炉、2号连铸机对应,3号转炉对应3号精炼炉,但3号精炼炉同时对2号和3号连铸机,从工序产能总体匹配角度,一般安排1.5座转炉向2

号连铸供应钢水。采取这种对应关系,每炉钢水从转炉出钢到上连铸平台的平均运行时间至少可以缩短4.5 min以上,保证整个精炼和连铸工序产能发挥,并且可以降低转炉出钢温度。

(3) 提高连铸机拉速。从各工序总体情况看,在目前条件下3台连铸机具备400万t的生产能力,如果铁水供应充分,转炉冶炼周期即可控制在38 min以内,则工序能力是匹配的。如果铁水资源进一步增多,通过优化转炉吹氧冶炼工艺冶炼周期可以缩短到34 min,转炉工序具备450万t的年生产能力,此时必须在提高结晶器精度、保护渣质量、结晶器钢液面自动控制技术和二次冷却控制技术上攻关,确保在拉速提高时能够保证板坯质量,同时,建议配备漏钢预报系统,保证2号连铸机生产的稳定性和连续性,减少事故的发生。经过测算,2号连铸机拉速提高到1.6 m/min才能保证整个连铸工序年产量达到450万t。

## 6 结论

在对宽带生产线的时间参数实测分析的基础上,计算得出目前条件下宽带线实际具备237万t的年生产能力,通过连铸机设备改造和生产组织模式的优化,使得工序运行协调匹配,可以确保宽带生产线最佳产能的发挥和经济效益的提高。

## 参考文献

- 1 殷瑞钰. 钢铁制造流程的多维物流控制系统. 金属学报, 1997, 33(1): 29-38
- 2 刘青, 田乃媛, 殷瑞钰. 炼钢厂系统的运行原则与调控策略. 过程工程学报, 2004, 3(2): 171-176
- 3 刘青, 赵平, 吴晓东, 等. 钢包的运行控制. 炼钢, 2003, 22(7): 14-18
- 4 蔡开科. 连铸技术的进展(三). 炼钢, 2001, 6(3): 6-14
- 5 王延博, 主编. 轧钢工艺学. 北京: 冶金工业出版社, 1981

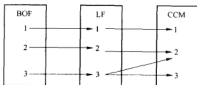


图7 三炉—三机的“定炉对定机”的关系

# 三混油馏分气相色谱分析研究

姜宝峰 宋波

(北京科技大学)

**摘要:**通过气相色谱法对三混油馏分进行分析研究,结果表明用气相色谱法分析三混油馏分具有分析准确度高、分析速度快等优点,可克服传统蒸馏—茹可夫法存在的操作过程人为误差大,以及蒸馏过程中产生有害物质对操作者造成危害等缺点。气相色谱分析在实际生产控制检测中完全可代替传统的蒸馏—茹可夫法。

**关键词:**三混油 蒸馏 气相色谱 分析

## Study on Distillates of the Three-Components Mixed Oil by Gas Chromatography

Jiang Baofeng Song Bo

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** In this paper, distillates of the three-components mixed oil in coke oven plant have been investigated by using gas chromatography. The results show that gas chromatography used for analysis of distillates of the three-components mixed oil has a character of high accuracy and short analysis period, and can be used in practical operation instead of conventional distillation-Rukov method which exists disadvantages of large analysis errors and producing some harmful emissions to people in the process of distillation.

**Keywords:** the three-components mixed oil distillation gas chromatography analysis

### 1 引言

三混油馏分是焦油加工生产过程中切取的酚油、萘油、洗油三种馏分的混合物,目前宣钢焦化厂采用蒸馏—茹可夫法测定初馏点、干点和含萘。这种方法不仅费时而且误差较大,同时蒸馏过程中发出的各种致癌物会对操作者健康造成严重危害。本文通过对三混油馏分气相色谱分析<sup>[1]</sup>研究认为,色谱分析三混油馏分萘含量准确、可靠,三混油中组分的含量与蒸馏—茹可夫法测定的初馏点、干点有很强的对应关系,气相色谱分析方法完全可替代传统蒸馏—茹可夫法用于生产过程控制检测。

### 2 实验方法

#### 2.1 仪器设备

实验所用的主要仪器为:色谱仪 GC102(带氢火焰离子化检测器);色谱数据处理机 CDP-4S。

#### 2.2 色谱分析条件

色谱柱:长1 m,内径3 mm的不锈钢管;固定液:

己二酸乙二醇聚酯(EGA);担体:6201 红色担体,酸洗,0.246~0.175 mm(60~80目);柱温:185℃;汽化温度:290℃;检测温度:250℃;柱前压(N<sub>2</sub>):0.06 MPa;氢气:35 mL/min;空气:30 mL/min。

#### 2.3 试剂

甲苯:分析纯;萘、苯甲腈、 $\beta$ + $\alpha$ 甲基萘、联苯、氧芴、萘、苈:色谱纯。

#### 2.4 色谱分析<sup>[2,3]</sup>

##### 2.4.1 定性分析

用已知的标准样品的保留时间定性确定色谱峰各个组分。三混油中各主要组分色谱图如图1所示。

##### 2.4.2 定量计算

由于三混油各组分在色谱中分离效果较好,我们借用色谱数据处理机用修正面积归一法进行定量计算。这种方法的优点是简单、准确,当操作条件如进样量、流速等变化时,对结果影响小。

修正面积归一法计算公式为:

$$C_i = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} \times 100\%$$

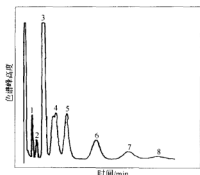


图1 三混油中各主要组分色谱图  
1—苊; 2—苯甲腈; 3—蒽; 4— $\beta$ - $\alpha$ 甲基萘;  
5—联苯; 6—苈; 7—氧芴; 8—芴

式中  $C_i$ ——各组分百分含量, %;

$A_i$ ——各组分峰面积;

$f_i$ ——各组分校正因子;

$\sum f_i A_i$ ——各组分峰面积之和。

定量计算时需确定各组分校正因子。本研究利用色谱数据处理机峰鉴定表(ID表)求校正因子,方法如下:

(1) 首先用面积归一法打一标样,根据各个组分的保留时间编制ID表,设置峰的数目、方式、峰鉴定号、组分名称、保留时间、时间窗、浓度,其中内标物苯列为1号峰,时间窗设5(其余峰不设),校正因子设1,其余组分设0。

(2) 改用内标法方法,置入校正次数  $n$ ,用色谱分析  $n$  次标样,数据处理机将自动计算并打印出各组分的校正因子。

(3) 改用修正面积归一法,利用求取的校正因子再打一次标样,对比打印出的标样浓度与实际配制的浓度是否相符,若不相符,则重新求取校正因子,直至与实际值相符为止。

(4) 将试样所有组分峰重新编号,输入相应峰的鉴定号、组分名称、保留时间、时间窗、校正因子,浓度设置为0。ID表编制好后,即可分析试样,求各个组分的百分含量。

色谱分析过程为:

(1) 将三混油试样置于电热板上加热溶解,摇匀,然后用移液管吸取一定量试样至溶样瓶的1/3体积处,按1:1比例加入甲苯。

(2) 将所取试样放在色谱仪加热预热3~5 min,摇匀,在规定的色谱操作条件下,用注射器吸取试样0.3  $\mu$ L,注入色谱仪进样口,同时按动启动按钮进行分析。

(3) 分析结束后色谱数据处理机自动打印出各组分浓度和分组计算的结果。

实验中每个试样同时做蒸馏一苊可夫与色谱分析,进行数据的对比。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 精确度试验

实验过程对同一试样进行了5次重复性分析,计算结果如表1所示。

表1 重复实验结果(%)

名称	1	2	3	4	5	平均值	标准偏差 $\sigma_n$
苯甲腈	2.1386	2.1095	2.1170	2.1409	2.1899	2.1392	0.028
苊	3.1798	3.1889	3.1678	3.1920	3.1520	3.1761	0.015
蒽	44.3675	44.0826	44.4056	44.5687	44.3829	44.3615	0.157
$\beta$ - $\alpha$ 甲基萘	17.7486	17.7678	17.8602	17.5986	17.6802	17.7310	0.088
联苯	12.9271	12.9802	12.9972	12.5920	12.7809	12.8555	0.152
苈	9.6505	9.6921	9.7001	9.5920	9.6809	9.6631	0.039
氧芴	6.8501	6.8921	6.9021	6.7995	6.8086	6.8500	0.042
芴	3.1701	3.1921	3.2031	3.1091	3.1821	3.1713	0.033

由表1结果可以看出,所使用的色谱仪性能稳定,精密度高,重复性好。

为了确保分析数据准确,用色谱标样配制一定浓度混合样品,对准确度进行分析、试验,结果如表2所示。

表2 准确度试验结果(%)

名称	标样值	测量值	绝对误差	相对误差
苯甲腈	2.2300	2.1285	0.1015	4.55
苊	3.5700	3.3949	0.1751	4.90
蒽	45.0200	47.2702	2.2502	5.00

续表 2

名 称	标样值	测量值	绝对误差	相对误差
$\beta + \alpha$ 甲基萘	17.7900	16.9878	0.8022	4.51
联苯	12.9100	12.2685	0.6415	4.97
萘	9.0500	8.6975	0.3525	3.89
萘酚	6.2100	5.8996	0.3104	5.00
萘	3.2500	3.1876	0.0624	1.92

由实验结果可以看出,各个组分的准确度均在95%以上,能满足色谱分析的需要。

### 3.2 色谱与蒸馏—茚可夫法对比

实验进行了蒸馏—茚可夫法测定三混油中馏分的初馏温度、干点温度和萘含量与色谱分析三混油馏分中组分含量的对比研究,进一步分析这两种分析方法测定萘含量数据的差别以及色谱分析三混油馏分中组分含量(苯甲腈前组分含量、萘含量)与蒸馏—茚可夫法测定初馏、干点温度的关系。结果如表3、表4和图2、图3所示。

表3 苯甲腈前组分含量和初馏温度试验结果

色谱分析(苯甲腈前组分含量和)		蒸馏分析
含量范围/%	平均值/%	初馏温度(平均)/℃
1~4	2.24	208
4~7	5.12	205
7~10	8.39	198
10~13	12.67	189

表4 萘含量与干点温度试验结果

色谱分析(萘含量)		蒸馏分析
含量范围/%	平均值/%	干点温度(平均)/℃
<3	1.34	268
3~5	4.08	277
5~7	6.16	283
7~9	8.08	283
9~11	9.88	286

表5 色谱分析与蒸馏—茚可夫法萘含量测定的对比结果

试 样	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
色谱/%	69.04	65.34	64.24	72.66	62.43	63.54	63.59	76.76	68.95	60.71	64.24	61.22
茚可夫法/%	57.0	55.8	48.4	58.6	51.7	48.4	51.3	58.6	56.7	56.7	48.4	50.1

从表5可以看出,色谱分析的萘含量比蒸馏—茚可夫测定三混油萘含量高出10%左右,规律性强。在用蒸馏—茚可夫测定三混油萘含量时,为便于常温下

续表 4

色谱分析(萘含量)		蒸馏分析
含量范围/%	平均值/%	干点温度(平均)/℃
11~13	11.75	286
13~15	14.04	287
15~17	16.19	288
17~20	19.06	287

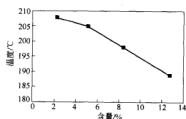


图2 初馏温度与苯甲腈前含量之和关系图

从表3、表4和图2、图3可以看出,随着苯甲腈前组分之和增加,初馏温度降低,二者基本成反比关系。而干点温度随着萘含量增加而升高,当萘含量增加一定程度后,干点温度的变化趋势持平,基本保持不变。结果表明,三混油初馏、干点温度的高低是由馏分中苯甲腈前组分之和以及萘含量高低决定和影响。

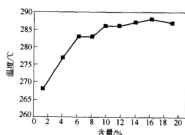


图3 干点温度与萘含量关系图

表5为萘含量色谱分析与蒸馏—茚可夫法测定的结果对比。

萘结晶和测定其结晶点,需通过外加精萘增加试样中萘含量。同时测量会受低结晶点物质(如 $\alpha$ 甲基萘)等的影响,蒸馏—茚可夫测定三混油萘含量结果存在误



差。根据生产控制需要,依据这两种方法分析数据规律,用色谱分析三混油萘含量完全可以取代蒸馏-茹可夫方法。

#### 4 结论

(1) 气相色谱分析三混油组分准确度高,能够稳定快速地对样品进行测定。

(2) 通过气相色谱分析技术对样品中各个组分含

量测定分析,组分含量与蒸馏分析控制指标有很强的对应关系,生产过程中完全能够通过控制色谱分析组分含量来调节生产,取代蒸馏操作,有效降低蒸馏操作中污染,保证操作者身心健康。

#### 参考文献

- 1 傅若农. 色谱分析概论. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 2 汪正范. 色谱定性定量. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 3 李浩春. 分析化学手册, 第五分册. 北京: 化学工业出版社, 1999

# AZ61 镁合金连续流变挤压的组织与成形性能研究\*

管仁国 邢振环 王超 刘兴刚 王毅

(东北大学材料与冶金学院)

**摘要:** 采用自行设计的连续流变挤压成形技术成功制备出  $\phi 10$  mm 的 AZ61 镁合金线材。在轧辊的推动剪切作用下,形成了细小的等轴晶和球形晶,在挤压成形时,中心部位固相变形小,边部大,在圆弧流动区产生了优良的超细晶组织。浇注温度影响 AZ61 合金的固相率,进而对成形过程产生重要影响,合理的浇注温度为  $650^{\circ}\text{C}$  左右。在合理的技术条件下,制备的 AZ61 合金线材断面组织优良,呈现两相塑性流动的特征。

**关键词:** AZ61 镁合金 线材 连续流变挤压 超细晶 组织

## Study on Microstructure and Forming Performance of Continuous Rheo-Extrusion of AZ61 Magnesium Alloy

Guan Renguo Xing Zhenhuan Wang Chao Liu Xinggang Wang Yi

(Materials and Metallurgical College, Northeastern University)

**Abstract:** By using self-designed continuous rheo-extrusion process, AZ61 alloy wire with the diameter of  $\phi 10$  mm was fabricated. Under the actions of kneading and shearing, fine equiaxed and spherical grains form. During extrusion forming process, solid structures in the central part have a small deformation, but that in the outside have a large deformation, and ultra-fine grain microstructures come into being in the arc flow part. Casting temperature can affect solid fraction and further induces a great influence on the forming process; proper casting temperature is about  $650^{\circ}\text{C}$ . The microstructures on the transaction of the product show the character of two-phase plastic flow.

**Keywords:** AZ61 magnesium alloy wire continuous rheo-extrusion ultra-fine grain microstructure

### 1 引言

镁合金是近年来世界上广泛重视的高性能、超轻、环保材料,广泛应用于航空航天、军工、交通、3C 等领域<sup>[1-3]</sup>。随着汽车轻量化、低能耗的迫切需要,世界各大汽车公司已经将镁合金作为重要发展方向。全球每年镁合金在汽车上用量以 25%~30% 的速度递增。随着数字化技术的飞速发展,高度集成、轻量化的多媒体电子设备需求量也越来越大,但同时对应件的轻量化、散热和电磁屏蔽性能提出了更高要求。镁合金在此领域的市场潜力看好。欧美、日本等发达国家已采用镁合金生产电视、电话、手机、笔记本、数码相机及摄像机等零件。我国的镁资源约占世界储量的 50%,但 80% 以上初级原材料出口,造成很大的资源浪费和经济损失。镁合金塑性较差,容易氧化和燃烧,镁合金的有效加工途径就是半固态成形,镁合金半固态流变成

形技术受到高度重视<sup>[1-3]</sup>。本文提出镁合金连续流变成形技术,如图 1 所示,将合金液注入到转动的轧辊与固定底座组成的型腔中,通过轧辊对合金的摩擦力,使凝固中的熔体在剪切作用下组织发生细化和球化,形成优良的半固态浆料,并在型腔出口安装成型模,将制浆与成形有机结合,实现浆料制备与流变成形的一体化和连续化<sup>[4-7]</sup>。该技术显现出理想的综合技术特点:(1)成本低,流程短,消除了对来料的要求、容易工业化,可连续制备高性能镁合金管、型材。(2)制品组织性能优。由于在轧辊强烈的推动剪切作用下形成了细小球形晶组织,经连续流变成形制品组织性能优。(3)流变扩展成形容易制备大断面或大口径的型材和管材、复杂断面型材<sup>[5,8,9]</sup>。国际上尚未见到采用该技术进行镁合金连续流变成形的研究报道,也未检出同样的发明专利,本研究属首次。本文针对 AZ61 镁合金,研究了流变挤压过程的金属流动与组织演化行为,

浇注温度对镁合金流变成形过程的影响,分析了成形材料组织,实现了  $\phi 10$  mm 的 AZ61 镁合金线材的连续流变成形。

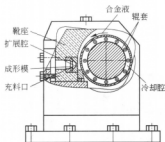


图1 镁合金连续流变成形基本原理示意图

## 2 实验

采用东北大学自行设计制造的连续流变成形实验机,如图2所示,主要由熔炼浇注系统、传动系统、工作主机、冷却和控制系统组成。AZ61 镁合金,液、固相线温度分别为  $620^{\circ}\text{C}$ 、 $525^{\circ}\text{C}$ 。镁锭在预定温度下熔炼,加入 6% 的 Al、0.9% 的 Zn 和 0.2% 的 Mn 以及其他微量添加合金块,在保护气氛下充分反应,除气、扒渣后保温。 $630\sim 710^{\circ}\text{C}$  范围内的预定浇注温度下进行浇注。成形模具采用组合模,定径带尺寸为  $\phi 10$  mm。将经过流变成形后的线材取样经抛光腐蚀后在 Olympus 数码金相显微镜下观察其组织特点,并在实验中途停机,保留在成形模具型腔中的合金随机器凝固后,将其完整取下,不同部位取样观察合金组织演化及流动规律。



图2 连续流变成形实验机

## 3 实验结果与分析

### 3.1 AZ61 合金流变挤压过程的金属流动与组织演化行为

图3为在挤压成形模具型腔中取样得到的合金组织和流动迹线。可以看出,合金经过轧辊的强烈推动剪切后,演化为细小的等轴晶和球形晶,在刚进入挤压区的位置 a 时,合金组织仍保留等轴或球形的晶粒结

构,晶粒平均尺寸约为  $30\ \mu\text{m}$ ,如图3a所示。应该指出,由于是在实验中途停机取样,合金在随后的随机冷却过程中,尚有一定的凝固时间,因此合金组织已经发生了长大,与稳定流变成形过程中的真实的合金组织比较,已经有所失真,合金初始的真实组织应该更小、球化更理想。

合金在进入定径带时由于流动界面缩小,强烈的挤压变形使液相沿固相晶粒边界拉长,同时存在一定的液相偏聚行为,如图3b所示。由于中心部位容易流动,因此中心部位固相颗粒形状变化不大,而与模壁接触的边部受到侧壁摩擦力的作用和黏着作用,固相颗粒也发生了塑性延伸,靠模壁的球形和等轴固相发生了明显的拉长,如图3b所示。而在未进入定径带的上方位置,即靠近死角 c、d 的位置处,合金流动发生明显的路径改变,呈圆弧状流动,定义为“圆弧流动区”,由于半固态流动比较容易,所以圆弧流动比较平滑,没有明显的流动缺陷,如图3c所示。另外,在圆弧流动区合金中发生强烈的剪切变形,而且固相率较高,发生强烈变形的同时发生动态再结晶,形成非常均匀、细小的球形晶和等轴晶组织,平均晶粒尺寸约  $1\ \mu\text{m}$ ,因此,该处形成了优良的超细晶组织,如图3d所示。如果能够利用这种机理获得这种超细晶组织,并使之保留在成形材料表面,将对制备的 AZ61 合金材表面质量的提高,具有重要利用价值,这需要进一步研究。

### 3.2 浇注温度对 AZ61 镁合金流变挤压成形的影响

图4为经过不同浇注温度得到的  $\phi 10$  mm 的 AZ61 合金线材制品外观形貌。在  $650^{\circ}\text{C}$  浇注时,合金线材表面光滑,在  $670^{\circ}\text{C}$  浇注时表面呈现周期性的撕裂式裂纹,如图4a、b所示。实验表明,镁合金冷却速度快,接触模面后发生快速凝固,浇注温度影响合金的固相率,进而对 AZ61 半固态合金的流变挤压成形性能产生重要影响。当浇注温度高于  $670^{\circ}\text{C}$  时,难以成形,即使成形,制品表面粗糙,产生周期性撕裂式裂纹。其原因是由于温度高,合金在定径带处固相率低,成形后强度低,容易折断。同时,由于合金液相率高,具有一定黏度,液相容易渗出到表面与温度较低的模具相接触,容易黏结模子,尤其是在模具尚未预热的情况下这种黏结作用更大。这种黏结作用使制品在逐渐推出模孔的过程中,在制品表面会产生拉应力  $\sigma_v$ ;同时,在较高的温度成形时,冷却凝固引起的残存在合金中的热应力较高,由于内部温度较表面温度高,在制品表面这种热应力表现为拉应力  $\sigma_h$ 。上述两种拉应力叠加在制品表面  $\sigma_v + \sigma_h$ ,使得成形后的制品表面较粗糙,或者产生裂纹。由于流动性不均匀,使合金中心先发生流动,而表面与模具接触时由于黏着发生堆积,由堆积而引起的拉应力随变形的进行逐渐增大,当该拉应

力达到一定的极限强度时,堆积的合金就会流出模孔,而同时新的堆积又会<sup>产生</sup>,当堆积到一定时间,再发生

流动,如此循环下去,在制品表面就形成了周期性的波浪形裂纹,表面裂纹呈现出撕裂的样子,如图4b所示。

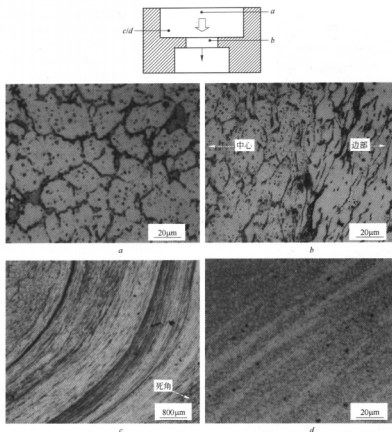


图3 模腔中不同部位合金组织和流线

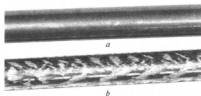


图4 不同浇注温度得到合金线材制品外观  
a—650℃; b—670℃

当浇注温度低于630℃时,由于合金液接触辊面后快速冷却,合金固相率高,不容易流动,使合金咬入型腔变得困难,即使合金能够进入型腔,合金几乎以全固态的形式填充挤压模,以固态的形式通过定径带成形,并由于合金的凝固后的屈服强度大大提高,容易发生阻塞,由于充模困难,在驱动轧辊的电机提供的扭矩

达不到成形要求时会造成“闷车”而得不到挤压制品。实验证明,在本实验条件下,在650℃左右浇注可得到表面光滑的 $\phi 10$  mm成形材,如图4a所示。

### 3.3 成形制品中心组织

图5为650℃浇注得到的 $\phi 10$  mm制品的断面中心组织,断面组织优良,呈现两相塑性流动的特征。横断面中心组织为细小的等轴晶,平均晶粒尺寸约为30  $\mu$ m,纵断面呈现出液、固相塑性流动的相间条纹。这是由于采用连续流变成形技术时,AZ61合金在辊型腔中受到推动剪切作用,逐渐演化为由细小的等轴晶或球形晶和液相组成的半固态金属浆料,在随后的流变成形过程中,主要发生液相流动和固相颗粒的滑动和塑性变形,球形固相和等轴晶主要沿着纵向伸展,而在横断面的塑性变形不容易观察,成形材的横断面

组织主要由细小的等轴晶和少量球形晶组成。而在纵断面可观察到明显的塑性流动迹线,形成液、固相间的流动特征。这与铝合金连续流变成形的流动特点有相

似之处,因为其变形机理都是半固态流变成形,所以都具有两相塑性流动的特征<sup>[8~10]</sup>。

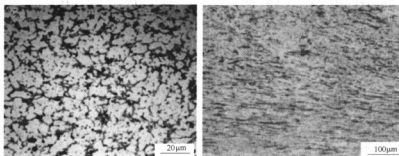


图5 AZ61 镁合金线材制品断面组织

#### 4 结论

(1) 采用自行设计的连续流变挤压成形技术成功制备出  $\phi 10$  mm 的 AZ61 镁合金线材。

(2) 在轧辊的推动剪切作用下,形成了细小的等轴晶和球形晶,在挤压成形时,中心部位固相变形小,边部大,在圆弧流动区产生了优良的超细晶组织。

(3) 浇注温度影响 AZ61 合金的固相率,进而对成形过程产生重要影响,合理的浇注温度为  $650^{\circ}\text{C}$  左右。

(4) 在合理的技术条件下,制备的 AZ61 合金线材断面组织优良,呈现两相塑性流动的特征。

#### 参考文献

- 康永林,毛卫民,胡壮麒,编著.金属材料半固态加工理论与技术.北京:科学出版社,2004
- 罗守端,田文彤,谢水生,等.半固态加工技术及应用.中国有色金属学报,2000,10(6):765~769
- 管仁国,马伟民,编著.金属半固态成形理论与技术.北京:冶金工业出版社,2005

- Guan Renguo, Wen Jinglin, Liu Xianghua. Finite element modelling analysis of alloy 2017 thermal/fluid multiple fields during a single roll stirring process. Materials Science and Technology, 2003, 19(4): 503~506
- Guan Renguo, Wang Shuncheng, Wen Jinglin, Liu Xianghua. Continuous semisolid extending extrusion process for producing AA2017 aluminium alloy flat bar. Materials Science and Technology, 2006, 22(6):706~711
- Guan Renguo, Wen Jinglin, Liu Xianghua. Microstructure behavior and metal flow during continuously extending-extrusion forming of semisolid A2017 alloy. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2006, 16 (2): 382~386
- Wang Shuncheng, Guan Renguo, Wen Jinglin. Formation and evolution of non-dendritic microstructures of semi-solid A2017 alloy prepared by SCR process. Journal of Materials Science and Technology, 2006, 22(2):5~9
- 管仁国,王顺成,温景林.半固态挤压 A2017 合金金属流动有限元分析.中国有色金属学报,2004,14(9):1539~1544
- 温景林,管仁国,刘相华. A2017 半固态合金的半固态扩展成形.材料研究学报,2003,17(1):55~61
- 温景林,管仁国,刘相华.半固态扩展挤压 A2017 合金工艺过程的模拟与实验.东北大学学报,2003,24(1):83~86

# 电解金属锰片清洁钝化工艺的研究

朱宇平 邹兴

(北京科技大学)

**摘要:**研究了电解金属锰片的新型无铬钝化工艺及其钝化液的组成。钝化操作条件:室温,时间4 min,烘干温度60℃。钝化结果表明,电解金属锰片表面成膜完整、连续,钝化膜呈灰白色,颜色均匀,有强烈光泽;通过3%氯化钠溶液全浸试验表明,钝化后的电解金属锰片的耐蚀时间达到了11.0 h。用扫描电镜、能谱对电解金属锰片的表面钝化膜进行形貌观察和组成分析。

**关键词:**电解金属锰 钝化 无铬

## Study on Clean Passivation Technology for Electrolytic Manganese Plate

Zhu Yuping Zou Xing

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** A chromium-free passivation technology and composition of passivation solution for electrolytic manganese were studied. The passivating operation conditions are room temperature, passivating time of 4 min, drying temperature of 60℃. The results showed that the passivation film on the electrolytic manganese surface is full and continue, grey and shiny and the color is uniform. The anti-corrosion time of the passivated electrolytic manganese is about 11.0h in 3% sodium chloride solution. The electrolytic manganese surface microstructure was observed by SEM and the composition of passivation film was determined by EDS.

**Keywords:** electrolytic manganese passivation chromium-free

## 1 引言

锰金属在工业上用途广泛,在冶金工业、电子信息材料合成生产中需求量很大,是一种重要的金属原材料。同时锰金属非常活泼,刚出槽的电解金属锰片表面潮湿,具有丰富的颗粒结构,比表面积大,致使氧化活性大大增加,暴露在空气中能够迅速地被空气氧化。长期以来,电解金属锰片的钝化处理使用的是六价铬酸盐钝化液。六价铬酸盐钝化工艺简单,成本低,钝化膜的耐蚀性好。但是,六价铬酸盐为剧毒物质具有强烈的致癌作用,随着公众环保意识的加强,六价铬酸盐钝化工艺将被取消,开发新型环保无铬钝化工艺势在必行。目前国内外出现大量旨在代替铬酸盐钝化的工艺,如磷酸盐体系、钼酸盐体系<sup>[1-4]</sup>、稀土金属盐体系<sup>[5,6]</sup>、有机物钝化体系<sup>[7,8]</sup>等;其中本课题组原先开发的磷酸盐钝化工艺在耐蚀性和钝化效果上取得了很好的效果,但是由于该工艺中含有大量对冶炼过程有害的磷元素,而且大量含磷物质的排放容易造成富营养化污染,因此该工艺的工业化应用受到了很大的限制。本研究工作就是开发出一种完全无铬、无磷的电

解金属锰片钝化工艺,该工艺通过化学成膜来达到钝化保护的目的,并在钝化效果上接近或超过传统的铬酸盐钝化工艺。

## 2 实验方法

### 2.1 钝化方法

实验材料选用工业级的电解金属锰片,在同一块电解金属锰片上取下一小块样品,将样品用10%的硫酸酸洗,再用大量的蒸馏水冲洗,然后在室温下浸入钝化液中进行钝化处理。

### 2.2 膜形貌观察

钝化后的电解金属锰片表面经喷镀处理,用日本电子株式会社生产的JSM-6480LV型扫描电镜观察锰片表面钝化膜的形貌。

### 2.3 膜的组成分析

结合扫描电镜,采用美国热电集团NORAN能谱公司生产的System Six型能谱仪,对钝化处理后的电

解金属锰片进行表面膜层分析,得到转化膜的组成。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 工艺条件的确定

钝化剂选用复合配方,组成物为硼酸钠、硅酸钠,其中硼酸钠为主成膜物质,硅酸钠为辅助成膜物质。考察钝化时间、烘干温度等操作条件的最佳操作范围。

##### 3.1.1 硼酸钠

硼酸钠在钝化液中属于主成膜物质,与电解金属

锰片表面游离的锰离子生成的锰的硼酸盐不溶物均匀的覆盖在锰片表面,阻滞共钝阳极过程,达到抑制电解金属锰片的电化学腐蚀的目的。表1可以看出硼酸钠的用量低于5 g/L时,锰片的表面不能形成完整、连续的钝化膜,耐蚀性很差;在用量高于10 g/L,形成完整、均匀、有光泽的灰白色钝化膜,耐蚀性也得到大幅度的提高;随着硼酸钠用量的增加,钝化膜的耐蚀性略有增加,但基本都在平衡范围之内,因此磷酸氢二钠的用量应该控制在10 g/L左右。

表1 硼酸钠用量对钝化膜外观和耐蚀性的影响

硼酸钠用量/(g·L <sup>-1</sup> )	0	2.5	5	7.5	10	15	20
外 观	灰黄色	灰黄色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽
3% NaCl 溶液全浸/h	0	2.2	5.5	8.3	10.7	11.3	11.8

##### 3.1.2 硅酸钠

单独使用硅酸盐形成的钝化膜比较疏松、多孔,不饱满。硅酸盐在该体系中的作用是辅助硼酸盐进行成膜反应,形成复合钝化膜,进一步提高其耐蚀性。表2

表明硅酸钠的加入量低于1 g/L时,钝化膜的耐蚀性较差;当用量为10 g/L时,形成了完整、均匀、有光泽的灰白色钝化膜,经3% NaCl 溶液全浸试验检测钝化膜的耐蚀时间为11.1 h。因此硅酸钠用量应该控制在10 g/L左右。

表2 硅酸钠用量对钝化膜外观和耐蚀性的影响

硅酸钠用量/(g·L <sup>-1</sup> )	0	1	2.5	5	7.5	10	15
外 观	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽
3% NaCl 溶液全浸/h	4.2	6.3	8.5	10.4	10.8	11.1	11.4

##### 3.1.3 钝化时间

钝化时间是影响钝化膜外观和耐蚀性的一个重要因素。钝化时间过短,钝化膜太薄,很容易受到外界介质的破坏,耐蚀能力弱;钝化时间过长,钝化膜太厚,使

锰片的外观受到影响。表3可以看出,当钝化时间低于0.5 min 就不能够形成完整的钝化膜,钝化膜薄且耐蚀性差;钝化时间为3 min,钝化膜就比较的完整,有光泽,耐蚀性也大幅度的提高。因此综合考虑钝化工艺,钝化时间应控制在3~5 min 之间。

表3 钝化时间对钝化膜外观和耐蚀性的影响

时间/min	0.25	0.5	1	3	5	10	15
外 观	浅灰色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽
3% NaCl 溶液全浸/h	1.7	4.4	6.3	10.6	11.5	11.8	12.2

##### 3.1.4 烘干温度

刚形成的钝化膜含有水,与电解金属锰片的表面结合还不够紧密,膜层又过于柔软,很容易被损伤,需要烘干处理。干燥处理的条件不同,对钝化膜的外观和耐蚀性都有很大的影响。表4表明,锰片在低温下

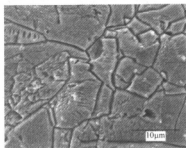
烘干,钝化膜的耐蚀性略低;在高于70℃下烘干,钝化膜的耐蚀性随着烘干温度的上升而降低,因为在高温条件下烘干钝化膜层表面的网状裂纹会随之增多、加深,使得耐蚀性不断地降低。因此最佳烘干温度为60℃左右。

表4 烘干温度对钝化膜外观和耐蚀性的影响

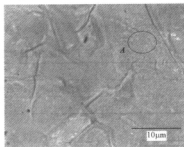
温度/℃	自然晾干	60	70	80	90	100
外 观	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	灰白色有光泽	零星黄有光泽
3% NaCl 溶液全浸/h	9.7	11.1	10.7	8.8	5.3	2.5

### 3.2 形貌观察及分析

图1b为经新型钝化液处理所形成的钝化膜表面扫描电镜形貌图。膜层的表面有少量细微的裂纹,这是由于钝化膜在烘干过程中表面膜层的水分不断的蒸发导致膜层中应力的产生,同时膜层和基体锰金属相比产生的体积变化也会在膜层与基体的界面产生应



a



b

图1 钝化膜表面形貌图

a—铬酸盐钝化处理; b—新型钝化液处理

### 3.3 膜组成分析

对图1b钝化膜层表面进行能谱分析,取检测点如图2中A区域。能谱分析结果如图2所示,结果表明该层钝化膜主要是由锰、硅、氧的组成的化合物,由于钝化液中含有硼元素,但是由于硼元素原子序数较小,该型号能谱不能够测出钝化膜中是否含有硼。其组成钝化膜的各元素含量如表5所示。

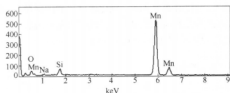


图2 钝化膜能谱图

表5 钝化膜各元素含量

元 素	质量分数/%
Mn	90.16
Si	3.01
O	5.00
Na	1.83

## 4 结论

(1) 新型无铬钝化液不含任何重金属,突破了传统的铬酸盐钝化电解金属锰片工艺,真正做到了对环

境无污染。最终使膜层开裂。表面裂纹的存在,在一定程度上降低了钝化膜的耐腐蚀性。图1a为经传统铬酸盐处理所形成的钝化膜表面的扫描电镜形貌图,可以观察到铬酸盐钝化膜所形成的裂纹更加的密,更加的深。由此可见其钝化膜的完整性、连续性较新型钝化液钝化处理所形成的钝化膜差。

境无污染。

(2) 本工艺操作简单安全,钝化液成分简单且维护调整方便。

(3) 经本工艺钝化的电解金属锰片表面效果较好,钝化膜颜色均匀呈灰白色,有强烈的金属光泽;耐腐蚀性方面,通过3% NaCl溶液全浸试验表明,钝化后的电解金属锰片的耐蚀时间为11.0 h左右。

## 参考文献

- Magalhães A A O, Margarit I C P, Mattos O R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. *Electroanalytical Chemistry*, 2004, 572:433~470
- 郑环宇, 安茂忠. 镀锌层无铬钝化工艺的研究. *材料保护*, 2005, 38(9):18~21
- 郭新民, 袁万钟. 钼酸钠-三乙醇胺协同缓蚀效应的研究. *腐蚀科学与防护技术*, 1991, 3(4):24~28
- 龚海洁, 李宇春. 钼酸盐缓蚀剂在自来水中缓蚀机理研究. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(4):208
- Amey L. Rudds, Carmel B Breslin, Florian Mansfeld. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. *Corrosion Science*, 2000, 42:275~288
- 龙晋明, 杨宁. 锌表面稀土化学钝化及耐腐蚀性研究. *稀有金属*, 2002, 26(2):98~102
- 陈锦虹, 卢锦堂, 许乔瑜. 镀锌层上有有机物无铬钝化涂层的耐腐蚀性. *材料保护*, 2002, 35(8):29~31
- Rudolph G Buchheit, Hong Guan, V Sahakar Mahajanam. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 47:174~182



# 碳酸锰热解的研究

邹洁钢 邹 兴

(北京科技大学)

**摘 要:** 对碳酸锰的热分解进行了差热和热重分析,在热解分析的基础上系统研究了加入催化剂对碳酸锰热解的影响。从催化剂的用量和添加时机两个方面进行试验,将使用了催化剂的热解情况与普通的热解情况进行对比,分析了催化剂对碳酸锰热解的程度和热解所用时间的影响,进而讨论了催化剂对初级二氧化锰颗粒形貌、视密度等的影响,为用碳酸锰制备高视密度化学二氧化锰提供了理论依据。

**关键词:** 碳酸锰 热解 催化剂 化学二氧化锰

## Study on the Thermal Decomposition of $\text{MnCO}_3$

Zou Jiegang Zou Xing

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** A systematic study on the effect of catalyst for the thermal decomposition of  $\text{MnCO}_3$  has been made on the basis of DTA-TG analysis of  $\text{MnCO}_3$ . The experiment was performed from the aspects of dosage and occasion of adding catalyst into  $\text{MnCO}_3$ . The results were compared with the condition of thermal decomposition without catalyst, which illuminate the effects of catalyst on the extent and time of the thermal decomposition, and further more the effects on the morphology and visual density of primary chemical manganese dioxide (CMD) was analyzed, which provides the theoretical basis for the preparation of heavy chemical manganese dioxide.

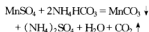
**Keywords:** manganese carbonate thermal decomposition catalyst chemical manganese dioxide

## 1 引言

化学二氧化锰(CMD)是一种人工合成的化工产品,广泛应用于电池、电子产品、环境保护、炼钢、医药及印染等领域。目前主要应用于电池行业,用作电池的正极材料,和电解二氧化锰(EMD)相比,CMD具有内阻较大,短路电流和负电压低,放电容量高,电压恢复能力强,适于轻负荷的间歇放电等特点<sup>[1]</sup>。而国内外主要的化学二氧化锰制备工艺多是用碳酸锰热解制备粗化学二氧化锰,然后再经过无机酸歧化处理、重质化、精制等一系列步骤来完成,碳酸锰的热解是一个重要的环节。碳酸锰在热解过程中因为达到热解平衡所需时间过长,在通氧的情况下用时约 30 h;热解程度不够,热解率只能达到 70%~74%,因此引起能耗高、不利于后续工艺的处理等问题。为了探索解决这些问题的方法,本文分析了碳酸锰的热解情况,从催化剂的添加量以及添加时间两个方面进行了一系列相关实验,研究了催化剂对碳酸锰热解的改善情况。

## 2 实验

实验所采用的碳酸锰为自制,原料为  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,北京益利精细化学品有限公司出品; $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,分析纯,广东汕头市西陇化工厂出品。反应按  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  用量比理论值过量 5% 进行。反应方程式如下:



### 2.1 碳酸锰的差热热重分析

仪器采用北京恒久科学仪器厂的 HCT-2 型微机差热天平。

碳酸锰称重	62.58 mg
温度范围	室温~850℃
升温速度	10℃/min
热重(TG)量程	20 mg
差热(DTA)量程	50 μV

## 2.2 碳酸锰热解的实验方法

称取 100 g 碳酸锰粉末,均匀分布于 15 cm×23 cm 的长方形托盘中,粉末厚度约 2~3 mm。将托盘置于烘箱中,在 350℃ 下进行通氧热解。

## 2.3 催化剂用量与碳酸锰热解率关系的实验

称取 800 g 碳酸锰,平均分成 8 份,分别命名为 A<sub>0</sub>、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub> 号碳酸锰。将这 8 组碳酸锰按照上述热解实验方法开始热解,热解 8 h 后,分别往 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub> 号样品中添加 2 g、4 g、6 g、8 g、10 g、15 g、20 g 催化剂,所用催化剂为自制。A<sub>0</sub> 为对比样,所有样品继续热解至总热解时间达 24 h。

## 2.4 催化剂添加时间与碳酸锰热解率关系的实验

称取 400 g 碳酸锰,平均分成 4 份,分别命名为 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub> 组样品。将样品按实验 2.2 所述方法进行热解,B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub> 各组分别于热解 0 h、4 h、8 h、12 h 时加入 8 g 催化剂,各组总热解时间均为 24 h。

## 2.5 碳酸锰热解产品的酸化处理

C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> 为两组热解产品,C<sub>1</sub> 为没有添加催化剂的作对比的热解产品,C<sub>2</sub> 为热解 8 h 时添加 8% 重量催化剂所得的产品。C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> 样品各 10 g 分别置于 100 mL 烧杯中,均加入 2 mol/L 的硫酸 40 mL,60℃ 下反应 2 h;将溶液过滤,滤渣于 105℃ 下烘干 2 h,然后用扫描电镜进行分析,所用设备为日本电子株式会社生产的 JSM-6480LV 扫描电镜。

# 3 结果与讨论

## 3.1 碳酸锰差热重分析

碳酸锰热解过程的 DTA-TG 曲线如图 1 所示, TG 曲线的第一个台阶失重约 2.5 mg,与之对应的 DTA 曲线上 104.03℃ 和 176℃ 峰为脱水峰;TG 曲线从 260℃ 左右开始下滑,350℃ 左右急速下滑。TG 曲线的第二个台阶 260~500℃ 失重约 20 mg,与之对应的是 DTA 曲线上的 MnCO<sub>3</sub> 热分解的吸热峰和 MnO 氧化成 MnO<sub>2</sub> 与 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等锰氧化物的放热峰,其反应方程式为:



从 TG 曲线上热解开始位置(约 260℃)引出外推线 a 线与斜率最大处(约对应 420℃)的切线 b 相交,相交点 H 对应温度大概为 350℃,这个温度即为热解的最佳温度<sup>[2]</sup>。

碳酸锰热解平衡后,失重约 22.5 mg,其中 2.5 mg

主要为物理吸附水,由此可以计算热解得到的最终产物占碳酸锰质量的百分比:  $\frac{62.58-22.5}{62.58-2.5} = 66.71\%$ ,当碳酸锰完全热解并且 MnO 被完全氧化成 MnO<sub>2</sub> 时所对应的理论值为:  $\frac{m(\text{MnO}_2)}{m(\text{MnCO}_3)} = \frac{87}{115} = 75.65\%$ ,由此可以推断碳酸锰可能并未完全热解,MnO 并没有全部被氧化成 MnO<sub>2</sub>,热解产物应该是 MnCO<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO 等的混合物。

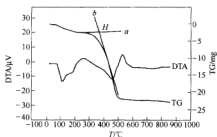


图1 碳酸锰热解的 DTA-TG 曲线

## 3.2 催化剂对碳酸锰热解的影响

碳酸锰按传统工艺进行热解时,热解 8 h 后,热解率进入一个缓慢上升期,当热解率上升到约 74% 后,很难再有提高。而添加催化剂后,可在此基础上提高热解程度和热解速度。如图 2 所示,在热解 8 h 后加入催化剂,可以明显地看到本已趋于平缓的热解曲线重新进入一个快速爬升阶段。对于使用了催化剂的样品,热解率从 8 h 时的 67.66% 上升到 12 h 时的 79.87%,上升幅度为 12.21%。而没有使用催化剂的碳酸锰只上升到 69.23%,上升幅度仅为 1.57%;在提高热解速度方面,催化剂添加后的 4 h 内,作用效果非常显著,8 h 后,碳酸锰的热解基本达到平衡,说明使用催化剂后,碳酸锰热解过程只需 16 h 即可基本完成,而传统工艺一般都需要 24 h 以上。以上实验结果表明,该催化剂可以明显改善碳酸锰的热解情况,在降低能耗方面也相应有较大改观。

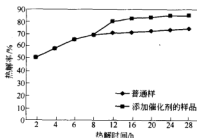


图2 添加催化剂与不加催化剂的普通样的热解情况对比

### 3.2.1 催化剂用量的影响

实验过程中催化剂用量对碳酸锰热解的影响情况如图3所示。添加催化剂后,热解程度增大,增大幅度的平均值为13.37%。当催化剂的用量由2%增大到4%时,碳酸锰的热解率提高较明显,由82.41%增大到了86.74%。继续增大催化剂用量,热解率并没有较大的提高,当催化剂用量从4%增加到20%时,碳酸锰热解率只提高了2.6%,从86.74%提高到89.34%。考虑到催化剂的成本,结合催化剂用量对热解率的影响情况,可知添加4%重量的催化剂是一个较好的选择。

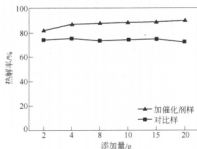


图3 催化剂添加量对热解率的影响

### 3.2.2 催化剂添加时间的影响

催化剂添加时间对碳酸锰热解率的影响情况如图4所示。实验时分别于热解0 h、4 h、8 h、12 h后加入催化剂,加入时间越迟则最终达到的热解率越高,在热解一开始就加入催化剂则最终得到的热解率是81.18%,在热解开始8 h后加入催化剂得到的最终热解率是88.22%,说明随着催化剂添加时间的延迟,对最终热解率的提高有明显的提高。但从图4也可看出随着添加时间的延迟,催化剂对热解率影响的相对增长率是逐渐降低的,添加时间由0 h延迟至4 h时,最终热解率从81.18%提高到85.2%,增幅为4.02%,而添加时间由8 h延迟至12 h时,最终热解率仅从87.74%提高到88.22%,增幅为0.48%。因此,结合热解时间、能耗等因素考虑,在热解进行8 h后添加催化剂对改善热解情况和节约能源是一个较好的选择。

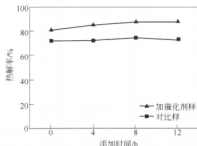


图4 催化剂添加时间对热解率的影响

### 3.2.3 用硫酸处理热解产品的实验结果分析

碳酸锰热解所得产品为粗化学二氧化锰,将粗化学二氧化锰用酸进行歧化处理,提高  $MnO_2$  含量,由此制得初级化学二氧化锰<sup>[3]</sup>。传统工艺制备的初级化学二氧化锰因碳酸锰热解不够完全,会含有一定量碳酸锰,则当用酸进行处理提高二氧化锰含量时,会放出大量气体<sup>[4]</sup>。反应方程式如下:



放出的气体造成颗粒表面疏松并伴有一定程度的分裂如图5所示。而使用催化剂以后,碳酸锰的热解程度获得大步提高,热解产品中二氧化锰的含量相应能提高10%,未热解的碳酸锰含量和三氧化二锰等氧化物含量也相应大幅降低。用酸处理时,放出气体量较少,基本没有破坏颗粒的表面形貌和降低致密度,如图6所示。综合以上分析可知,在碳酸锰热解完毕时,添加催化剂和没有添加催化剂所得到的热解产品在形

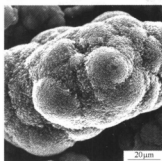


图5  $C_2$  产品酸处理后

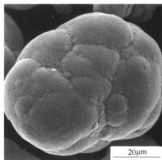
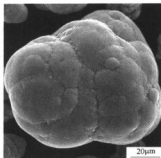
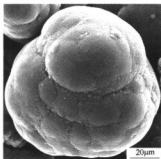


图6  $C_1$  产品酸处理后

貌上是相似的,如图7和图8所示。但由于热解程度的不同,热解过程中没有使用催化剂得到的粗化学二氧化锰在经硫酸处理来提高纯度时,因放出较多气体,对颗粒表面形貌造成很大改变,降低了颗粒的表面光滑度,影响了颗粒的流动性,同时颗粒的致密性也有所降低,这对后续制备高视密度的化学二氧化锰是一个极大的制约<sup>[5]</sup>。后续实验中由  $C_1$ 、 $C_2$  产品制得的重质

图7 C<sub>1</sub>产品酸处理前图8 C<sub>2</sub>产品酸处理前

化学二氧化锰其视密度分别为  $1.76 \text{ g/cm}^3$  和  $1.28 \text{ g/cm}^3$ , 相差达  $0.48 \text{ g/cm}^3$ 。由此可以说明热解过程中该催化剂的使用对整个重质化学二氧化锰的制备工艺具有重要意义。

#### 4 结论

(1) 碳酸锰热解温度范围为  $260 \sim 500^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  是一个合适的热解温度;

(2) 通过添加催化剂可以提高碳酸锰热解的程度和减少达到热解平衡所需时间;

(3) SEM分析表明, 将添加催化剂与不添加催化剂两种情况热解得到的粗化学二氧化锰颗粒用硫酸进行歧化处理, 前者的流动性与致密性要更好, 有利于制备高视密度化学二氧化锰。

#### 参考文献

- 1 谭柱中, 梅光贵, 等. 锰冶金学. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 501~502
- 2 沈兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- 3 Daud K, Walanda, Geoffrey A, Lawrance, Scott W, Donne. Hydrothermal  $\text{MnO}_2$  synthesis, structure, morphology and discharge performance. *Journal of Power Sources*, 2005, 139: 325~341
- 4 Li W S, Jiang L C, Xie G Y, Jiang X. Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on preparation and activity of activated manganese dioxide. *Journal of Power Sources*, 1996, 58: 235~237
- 5 王成刚, 赵秦生. 重质  $\text{MnCO}_3$  粉末的粒度分布和颗粒形貌. 中国锰业, 1998, 16(3): 34~36

# ZnO-CaCl<sub>2</sub> 体系的热重分析

郭 婷 胡晓军 周国治

(北京科技大学)

**摘 要:** 分析了 ZnO-CaCl<sub>2</sub> 体系反应的热力学条件, 并采用 TG-DTA 法对该体系反应的动力学进行了研究。考察了载气流量、升温速率、保温条件等对反应过程的影响。实验结果表明, CaCl<sub>2</sub> 可以对 ZnO 进行氯化。

**关键词:** ZnO-CaCl<sub>2</sub> 氯化 热重

## Thermogravimetry Analysis of the Reactions between ZnO and CaCl<sub>2</sub>

Guo Ting Hu Xiaojun Zhou Guozhi

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The system of ZnO-CaCl<sub>2</sub> was thermodynamically analyzed, and its kinetics was also investigated by TG-DTA. The effects of the flowrate of the carrier gas, the rising-temperature rate and the keeping-temperature condition on the reaction were considered. The results showed that CaCl<sub>2</sub> can be used to chloridize ZnO.

**Keywords:** ZnO-CaCl<sub>2</sub> chlorination thermogravimetry

### 1 引言

随着废钢,特别是镀锌废钢的大量使用,冶金粉尘中包括 Zn 在内的元素含量逐渐增加,可高达近 30%<sup>[1]</sup>。对这些粉尘的处理,也逐渐引起人们的重视。目前为止的处理方法多集中在还原焙烧的工艺上,即 Zn 和 Pb 等金属元素被还原后以金属蒸气的形式从固体粉尘中分离出来。但是该工艺的缺点是要建设复杂的装备,成本较高,并且在处理过程中,很大一部分能量消耗在铁的还原上,造成很大的浪费<sup>[2]</sup>。近年来,人们从固废一体化处理(钢铁粉尘和城市垃圾如度 PVC 的一体化处理)的角度考虑,利用 PVC 中的氯源,使粉尘中的 Zn 和 Pb 氯化成为更易挥发的金属氯化物,从而在更低的处理温度下完成 Zn、Pb 的分离和回收利用<sup>[3-5]</sup>。因为这方面的研究在国际上还处于起步,需要更全面地对 Zn、Pb 在各种条件下的氯化行为进行深入研究。

本文拟采用 CaCl<sub>2</sub> 作为氯化剂与含锌粉尘中重要化学成分 ZnO 反应,分析这一体系反应的热力学和动力学行为。

### 2 热力学分析

ZnO-CaCl<sub>2</sub> 体系在 1000 K 以上发生氯化挥发反应 (ZnCl<sub>2</sub> 的沸点为 999.5 K):



$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{ZnCl}_2}}{p^\circ} = 196480 - 111 T \\ &+ 19.143 T \lg \frac{p_{\text{ZnCl}_2}}{p^\circ} \quad (\text{J/mol}) \quad [6, (1000 \sim 1800 \text{ K})] \end{aligned} \quad (2)$$

由式(2)可知,在标准状态下 ( $p_{\text{ZnCl}_2} = p^\circ$ ),温度低于 1700 K 时,  $\Delta_r G^\circ > 0$ , 反应(1)不能进行。但是,采取降低 ZnCl<sub>2</sub> 分压的操作,如在 1100 K 时,若  $p_{\text{ZnCl}_2} < 30 \text{ Pa}$ , 则  $\Delta_r G^\circ < 0$ , 反应可以进行。本研究采用流动气体法,以 N<sub>2</sub> 作为载气,可以保证载气流极低的 ZnCl<sub>2</sub> 分压,因此,用 CaCl<sub>2</sub> 来氯化 ZnO 也就是完全可能的了。

### 3 实验

采用 TG-DTA 法研究 ZnO-CaCl<sub>2</sub> 体系在升温 and 保温过程中的失重和吸热/放热行为,从而分析反应过程的动力学。热分析仪采用国产的 WCT-2C 型热分析联用仪,由计算机控制和采集数据,可同时得到 TG(热重)、DTA(差热)和 DTG(微分热重)曲线。设备主要由加热炉、温度调节系统、记录天平 and 主控微机组成。

称取分析纯的 ZnO 和 CaCl<sub>2</sub> 粉状试剂,按摩尔比 1:1 混合配制成反应的体系,每次实验取样 19~20 mg 左右。为考察 N<sub>2</sub> 载气流量、升温速率、保温温度等条件对反应过程的影响,实验过程中,分别改变实验条件,得到了一系列的 TG-DTA 曲线。

## 4 结果与讨论

### 4.1 TG 和 DTA 分析

图1和图2为升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1200^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ 流量分别为 $30\text{ mL}/\text{min}$ ,  $50\text{ mL}/\text{min}$ 测定的TG-DTA曲线。

图3和图4为 $\text{N}_2$ 流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$ , 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ 保温以及升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $950^{\circ}\text{C}$ 保温测定的TG-DTA曲线。

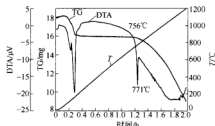


图1 TG-DTA 曲线

(升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $1200^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ 流量 $30\text{ mL}/\text{min}$ )

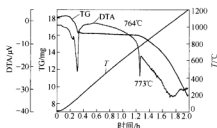


图2 TG-DTA 曲线

(升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $1200^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ 流量 $50\text{ mL}/\text{min}$ )

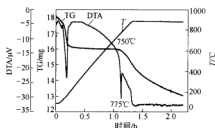


图3 TG-DTA 曲线

(升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $900^{\circ}\text{C}$ 保温,  $\text{N}_2$ 流量 $50\text{ mL}/\text{min}$ )

从图中不同反应条件下的TG曲线可以看出,  $\text{ZnO}-\text{CaCl}_2$ 体系有两段明显的失重。DTA曲线也有对应特征。不论升温速率或者气体流量的变化, DTA一直处于负值状态, 并且在相似位置呈现两个吸热峰, 这说明 $\text{ZnO}-\text{CaCl}_2$ 体系的反应是吸热反应, 温度的升高

将促进反应的进行。

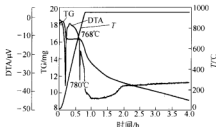


图4 TG-DTA 曲线

(升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $950^{\circ}\text{C}$ 保温,  $\text{N}_2$ 流量 $50\text{ mL}/\text{min}$ )

第一个吸热峰在 $100^{\circ}\text{C}$ 附近开始出现, 认为是水分的蒸发, 对应TG曲线的第一段失重。水分的来源主要是 $\text{CaCl}_2$ 在称取和研磨混合过程中的潮解。

第二个吸热峰的峰顶温度出现在 $770\sim 780^{\circ}\text{C}$ 之间, 重复性比较好, 认为是 $\text{CaCl}_2$ 的液化( $\text{CaCl}_2$ 的 $T_m = 772^{\circ}\text{C}$ )。并且在DTA曲线第二个峰开始出现的同时, 对应TG曲线第二段明显的失重。这个阶段的失重是由于体系发生反应, 反应产物 $\text{ZnCl}_2$ 的挥发所引起, 我们的研究主要针对这一部分。从图1、图2中可以看到随着温度的升高, TG曲线的斜率先增加, 失重速率加快, 在 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 达到最大值, 之后以稳定的速率失重; 图3、图4中, 在 $\text{ZnCl}_2$ 挥发的初始阶段失重速率也是随着温度的升高而加快, 在温度保持恒定之后, 失重速率缓慢降低, 在降低到一定值之后, 以一稳定速率失重。 $950^{\circ}\text{C}$ 恒温部分的TG曲线这一特征更为明显。

### 4.2 不同 $\text{N}_2$ 流量对反应的影响

图5比较了升温速率( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )及其他实验条件不变, 改变 $\text{N}_2$ 流量( $\text{N}_2$ 流量分别为 $30\text{ mL}/\text{min}$ ,  $50\text{ mL}/\text{min}$ )得到试样的TG曲线。在相同温度下对不同 $\text{N}_2$ 流量的TG作图, 可以发现, 气体流量对反应影响不大。

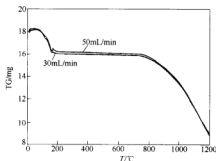


图5 不同 $\text{N}_2$ 流量下的TG曲线

(升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

### 4.3 不同温度和升温速率对反应的影响

图 6 比较了 N<sub>2</sub> 流量不变 (50 mL/min), 改变升温速率和保温温度 (由升温速率 10℃/min, 900℃ 保温改变为升温速率 20℃/min, 950℃ 保温) 得到试样的质量变化曲线。以 300℃ (此时试样的水分完全蒸发, 即 TG 曲线第一段失重完全) 时的试样质量为基准, 在相同温度下, 对试样的质量变化作图。可以发现, 曲线的形状相似, 升温速率高的, 失重段曲率半径更大。说明升温速率为 20℃/min 的要在较高温度才能达到和升温速率为 10℃/min 的相同的转化率 (转化率  $\alpha =$

$\frac{\Delta m}{\Delta m_{\text{max(理论)}}}$ )。失重在 770~780℃ 开始明显。温度越高, 质量损失越大。在保温阶段, 试样质量持续降低。

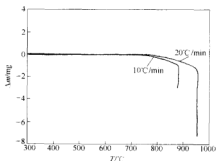


图 6 不同升温速率下的质量变化曲线  
(N<sub>2</sub> 流量 50 mL/min)

### 5 结论

从以上结果和数据可知:

(1) ZnO-CaCl<sub>2</sub> 体系在 780℃ 左右即可发生 Zn 的氯化挥发反应。

(2) ZnO、CaCl<sub>2</sub> 间的反应是固-液反应, 达到 CaCl<sub>2</sub> 的熔化温度后, 反应剧烈发生。

(3) 气体流量对反应影响不大。推断 ZnO 与 CaCl<sub>2</sub> 的反应在本实验条件下, 受化学反应控速。

### 参考文献

- 1 王涛. 国外钢厂含锌粉尘的循环利用. 炼钢, 2002, 18(5): 50-54
- 2 王令福. 炼钢粉尘处理工艺的最新发展. 冶金能源, 2006, 25(4): 46-49
- 3 Zhang B, Yan X Y, Shibata K, Uda T. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of the reaction between oxide and poly(vinyl chloride) under inert atmosphere. Materials Transactions, 2000, 41(10): 1342-1350
- 4 王谦, Graydon J W, Kirk D W. FeCl<sub>2</sub> 处理电炉炉尘的热力学计算. 重庆大学学报, 2003, 26(6): 73-77
- 5 Matsuzaki H, Hamano T, Tsukishashi F. Chlorination kinetics of ZnO with Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas and the effect of oxychloride formation. Metallurgy and Materials Transactions B., 2006, 37B: 413-420
- 6 伊赫桑·巴伦, 等. 纯物质热化学数据手册. 北京: 科学出版社, 2003: 426, 440, 1832, 1836

# 无铅压电陶瓷的研究进展

吕海军 张梅 王习东 郭敏 李文超

(北京科技大学)

**摘要:** 随着人们环境意识的加强,无铅压电陶瓷及其应用已成为了当前应用研究的热点。本文根据近期国内外有关无铅压电陶瓷的发展,对无铅压电陶瓷的研究进展进行了综述,主要介绍了 $\text{BaTiO}_3$ 基、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基、碱金属铌酸盐基、铌青铜结构和铌层状结构五大体系无铅压电陶瓷的研究状况。并对无铅压电陶瓷的发展趋势做了展望。

**关键词:** 无铅 压电陶瓷 环境友好

## Research Process of Lead-free Piezoelectric Ceramics

Lv Haijun Zhang Mei Wang Xidong Guo Min Li Wenchao

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Lead-free piezoelectric ceramics has been paid more attention for environmental protection. In this paper, the recent development of the study on the lead-free piezoelectric ceramics has been reviewed, which included  $\text{BaTiO}_3$ -based,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -base, niobate-based, Bi-layer structure and tungsten bronze structure lead-free piezoelectric ceramics. The future research of lead-free piezoelectric ceramics has been suggested.

**Keywords:** lead-free piezoelectric ceramics environment friendly

## 1 引言

压电陶瓷是一类极为重要的、世界各国竞相研究开发的功能材料,其应用已遍及人类日常生活及生产的各个角落,尤其在信息的检测、转换、处理和储存等信息技术领域占有极其重要的地位。

目前,使用的压电陶瓷主要集中在 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)为基的材料中<sup>[1]</sup>,PZT基陶瓷是一种非环保型的材料,其有毒的 $\text{PbO}$ 含量通常占50%以上,而 $\text{PbO}$ 在烧结温度下挥发性大,不仅对人体、环境造成危害,而且也使陶瓷中的化学计量比偏离原配方,给工艺和产品的稳定性带来诸多问题。随着全社会对环境保护问题的重视,日本及欧盟等国家通过立法的方式限制含铅陶瓷的制造和使用。因而开发出新型的、具有优良性能的无铅压电陶瓷是一项紧迫而且有重大实用意义的研究课题。

## 2 无铅压电陶瓷研究状况

目前,广泛研究的无铅压电陶瓷可归纳为如下五类:钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )基无铅压电陶瓷、钛酸铋钠( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ )基无铅压电陶瓷、铌层状结构无铅压电陶瓷( $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ )、铌酸钾钠( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ -

$\text{NbO}_3$ )基无铅压电陶瓷、铌青铜结构无铅压电陶瓷。

### 2.1 钛酸钡基无铅压电陶瓷

钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )是最早发现有压电性的陶瓷,属于 $\text{ABO}_3$ 型钙钛矿结构,结构如图1所示。 $\text{BaTiO}_3$ 的居里点 $t_c=120^\circ\text{C}$ ,随温度的降低, $\text{BaTiO}_3$ 经历立方顺电相、四方相、正交相、三方相的晶型转变。 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷压电性能居于中等,难以通过掺杂大幅度改变性能来满足不同应用的需要;工作温区狭窄;在室温附近存在相变;陶瓷压电性能的温度和时间稳定性欠佳;烧结温度一般在 $1350^\circ\text{C}$ 且存在一定难度<sup>[2]</sup>。因此, $\text{BaTiO}_3$

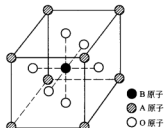


图1  $\text{ABO}_3$ 型钙钛矿结构图



陶瓷难以直接取代铅基陶瓷,无法满足现代社会对压电陶瓷的要求。

以  $\text{BaTiO}_3$  为基体,加入第二相,可以提高其居里温度以及压电性能。目前  $\text{BaTiO}_3$  基无铅压电陶瓷所包含体系如表 1 所示。

表 1  $\text{BaTiO}_3$  基无铅压电陶瓷体系

主要体系	A 位离子	B 位离子
$(1-x)\text{BaTiO}_3\cdot x\text{ABO}_3$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{Zr}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Ce}^{4+}$
$(1-x)\text{BaTiO}_3\cdot x\text{ABO}_3$	$\text{K}^+, \text{Na}^+$	$\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$
$(1-x)\text{BaTiO}_3\cdot x\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{Nb}^{5+}$

经过掺杂的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷不再出现宏观上的铁电四方 $\rightarrow$ 铁电正交相变,有利于室温应用。并且压电特性和铁电弛豫性都较好。

## 2.2 钛酸铌钠基无铅压电陶瓷

钛酸铌钠( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT))是一类 A 位复合取代的钙钛矿结构的铁电材料,1961 年由 Smolensky 等人首次合成<sup>[3]</sup>。BNT 在室温下为三方铁电相( $a = 0.3886 \text{ nm}$ ,  $a = 89.16^\circ$ ),在约  $230^\circ\text{C}$  经历弥散相变转变为反铁电相,在  $320^\circ\text{C}$  ( $T_c$ ) 转变为顺电相,  $520^\circ\text{C}$  以上为立方相。BNT 陶瓷具有弛豫铁电体的特征,具有相对较大的剩余极化强度( $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )和高的矫顽场( $E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$ ),具有较强的铁电性。但是,由于 BNT 铁电相区的电导率和矫顽场高,因而难以极化;此外,纯 BNT 的烧成温度较高,烧结温度范围较窄,烧结不容易致密化<sup>[4]</sup>。因此,单纯的 BNT 难以实用化。但日本学者对 BNT 基无铅压电陶瓷体系进行了长期的掺杂改性研究,成功地解决了矫顽场较高的问题,并得到了很多性能很好的 BNT 基无铅压电陶瓷体系。目前取得较好性能的 BNT 基无铅压电陶瓷材料主要包括:  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\cdot x\text{BaTiO}_3$  体系<sup>[4-7]</sup>、 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\cdot x\text{SrTiO}_3$  体系<sup>[8-9]</sup>、 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\cdot x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  体系<sup>[10-11]</sup>、 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\cdot x\text{NaNbO}_3$  体系<sup>[12]</sup>。

## 2.3 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷

铌酸钾钠压电陶瓷  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  是由反铁电体  $\text{NaNbO}_3$  和铁电体  $\text{KNbO}_3$  形成的固溶体,结构仍为钙钛矿结构。该系陶瓷居里温度较高( $>160^\circ\text{C}$ ),压电性能好( $d_{33}$  可超过  $100 \text{ pC}/\text{N}$ )。特别是  $\text{Na}^+/\text{K}^+ = 1$  时,存在准同型相界结构,机电耦合系数达到峰值,压电性能良好。然而,在烧结过程中,  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  高温下易挥发,采用传统陶瓷工艺难以获得致密性良好的陶瓷体,使陶瓷性能变差。在  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  陶瓷体系中加入适当助剂,可以得到性能和稳定性良好的陶瓷。例

如,加入  $0.001\% \sim 5\%$  (摩尔分数)  $\text{CuO}$  后,由于  $\text{CuO}$  在  $1025^\circ\text{C}$  熔化,使在  $1050 \sim 1125^\circ\text{C}$  烧结时出现液相,液相填充了固态晶粒间的空隙,从而使在整个烧结范围内都能得到相对密度大的致密陶瓷体<sup>[13,14]</sup>。采用热压或等静压工艺也能够获得致密的  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  陶瓷,材料的温度稳定性得到较大改善。清华大学李敬峰等人采用火花烧结工艺,得到相对密度可达  $99\%$  以上并且具有较高压电性能( $150 \text{ pC}/\text{N}$ )的  $\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{NbO}_3$  陶瓷<sup>[15]</sup>。

近年来值得关注的是, Saito 等人通过改进工艺方法,使碱性铌酸盐钙钛矿固溶体内形成准同型相界(MPB),得到了具有高度织构化(001)的多晶体陶瓷材料,  $d_{33}$  值约为  $300 \text{ pC}/\text{N}$ 。织构化材料的  $d_{33}$  最高达  $416 \text{ pC}/\text{N}$ ,且具有与温度无关的电场感应应变特性<sup>[16]</sup>。这也为今后的压电陶瓷的研究提供了新思路。目前  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  陶瓷的研究,主要集中在如下几个体系中:

- (1)  $(1-x)\text{KNaNbO}_3\cdot x\text{ABO}_3$  ( $\text{A} = \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+; \text{B} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$ );
- (2)  $(1-x)\text{KNaNbO}_3\cdot x\text{A Nb}_2\text{O}_6$ ;
- (3)  $(1-x)\text{KNaNbO}_3\cdot x\text{A TiO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ce}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5}, \text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5}, \text{Ag}_{0.5}$  等)。

其中  $\text{Li}^+$  的取代,促进了陶瓷的烧结,  $\text{Ta}^{5+}$  对  $\text{Nb}^{5+}$  的取代,则降低了介电损耗,使介电常数温度性能得到改善。以  $0.1\% \sim 20\%$  (摩尔分数)的  $\text{Li}^+$  取代  $\text{Na}^+, \text{K}^+$  以及以  $0\% \sim 40\%$  (摩尔分数)的  $\text{Ta}^{5+}$  取代  $\text{Nb}^{5+}$ ,可以得到  $Q_m, \tan\delta$  和陶瓷长时间稳定性均得到改善的致密陶瓷。

我们利用水热法合成  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  压电陶瓷进行了一定的研究。在  $230^\circ\text{C}$ 、保压  $12 \text{ h}$  的条件下,在水热釜中成功合成了具备不同  $x$  值的  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  陶瓷粉体,并对粉体的形貌及结晶进行了分析。图 2 为  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  水热粉体的 XRD 图。图 3 为水热粉体以及烧结后陶瓷片断口的扫描电镜图片。

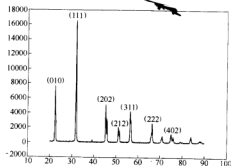


图 2  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  水热粉体 XRD 图

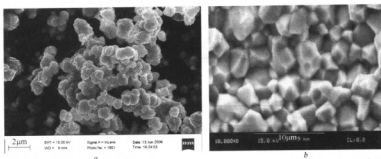


图3 水热法制备的  $K_xNb_{1-x}NbO_3$  陶瓷粉体(a)和陶瓷烧结后断口的形貌(b)

利用水热法制备的  $K_xNb_{1-x}NbO_3$  陶瓷粉体可以得到较均匀的粒度分布,而且成分均匀、无污染。粉体烧结后得到的  $K_xNb_{1-x}NbO_3$  压电陶瓷片具备较好的压电性能,  $d_{33}$  达  $93 \text{ pC/N}$ 。

#### 2.4 铋层状结构无铅压电陶瓷

铋层状结构化合物是由二维的钙钛矿层和  $(Bi_2O_2)^{2+}$  层有规则地相互交替排列而成,由 Aurivillius 等人于 1949 年发现,并进行了结构分析。它的化学通式为  $(Bi_2O_2)^{2+} (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-} \cdot (Bi_2O_2)^{2+}$  层夹在

$(m-1)$  个钙钛矿层之间构成了层状结构;此处, A 为  $Bi^{3+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $La^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $U^{3+}$ 、 $Th^{4+}$  等适合于 12 配位的 +1、+2、+3、+4 价离子或由它们组成的复合离子, B 为  $Ti^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 、 $Mo^{6+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zr^{4+}$  等适合于八面体配位的离子或由它们组成的复合离子,  $m$  为一整数,对应于钙钛矿层厚度方向的原胞数,即对应钙钛矿层  $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  内的八面体层数,其值可为 1~5。具体结构如图 4 所示。

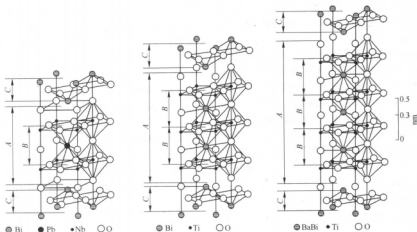


图4 铋层状结构

A—多层钙钛矿结构高度; B—假定的钙钛矿层结构单位; C— $(Bi_2O_2)^{2+}$  层

目前出现的铋层状压电陶瓷主要有如下几类<sup>[17~22]</sup>:

- (1)  $Bi_4Ti_3O_{12}$  基无铅压电陶瓷;
- (2)  $MBi_4Ti_4O_{15}$  基无铅压电陶瓷 ( $M = Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  或其他 +2 价复合离子);
- (3)  $MBi_2Nb_2O_9$  基无铅压电陶瓷 ( $M = Sr^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Na_{0.5}Bi_{0.5}^{3+}$ 、 $K_{0.5}Bi_{0.5}^{3+}$ );

- (4)  $Bi_3TiNbO_9$  基无铅压电陶瓷 ( $N = Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ );
- (5) 复合铋层状结构无铅压电陶瓷。

铋层状结构无铅压电陶瓷具有居里温度高、介电常数低、自发极化强、压电性能和介电性能各向异性大以及温度、应力性能稳定等特征,是适用于高温、高频领域的陶瓷材料。

## 2.5 钨青铜结构无铅压电陶瓷

氧八面体铁电体中有一部分是以钨青铜结构存在的,由于此类晶体结构类似四角钨青铜  $K_2WO_6$  和  $Na_2WO_6$  而得名。这一结构的基本特征是存在着  $[PO_6]$  式氧八面体,其中B以  $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$  为主。这些氧八面体以顶角相连构成骨架,从而堆积成钨青铜结构。铌酸盐钨青铜结构化合物陶瓷在成分和构造上的差别对它的铁电性能有重要影响。研究此类陶瓷的掺杂与组成,以获得满足所需性能的材料极有意义。近年来,钨青铜结构陶瓷颇受关注。主要的钨青铜结构无铅压电陶瓷体系有:  $(Sr_xBa_{1-x})Nb_2O_6$  基无铅压电陶瓷、 $(A_xSr_{1-x})NaNb_2O_6$  基无铅压电陶瓷 ( $A = Ba^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等)、 $Ba_2AgNb_2O_5$  基无铅压电陶瓷。

## 3 前景展望

近几年来,无铅压电陶瓷的研究和开发取得了长足进步,出现了众多的具有实用前景的无铅压电陶瓷体系。与铅基压电陶瓷相比,无铅压电陶瓷还有种种不足之处,还需做大量的研究和开发工作。

目前压电陶瓷的研究思路通常都是对各体系进行A位或B位特别是A、B位同时取代改性,再根据 Nava Setter 的复合钙钛矿型化合物中复合取代的两种离子的电价、半径与形成有序结构的关系,进行复合。

在以后的研究工作过程中,我们更应该考虑以下几个方面的工作:

- (1) 开发新的无铅压电陶瓷体系;
- (2) 探索压电陶瓷合成的新工艺;
- (3) 注重压电陶瓷机理的研究,建立有效的理论指导实验。

## 参考文献

- 1 肖定全,万征. 环境协调型压电铁电陶瓷. 压电与声光, 1999, (21): 363~366
- 2 肖定全. 压电、热释电与铁电材料. 天津: 天津大学出版社, 2000
- 3 Smolensky G A, Isupov V A, Agranovskaya A I, Krainik N N. New ferroelectrics of complex composition. Sov. Phys. Solid State, 1961, (2): 2651~2654
- 4 Takenaka T, Sekata K, Maruyama K.  $(Na_0.5Bi_{0.5})TiO_3$ - $BaTiO_3$  system for lead-free piezoelectric ceramics. Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30(9B): 2233~2239
- 5 廖松梅, 陈文, 徐庆, 等.  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$  系无铅压电陶瓷的弛豫相变特征和铁电性能. 硅酸盐学报, 2005, (33): 1~25
- 6 赵明磊, 王春雷, 王玲, 等. 溶胶-凝胶法制备高压电常数  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$  系无铅压电陶瓷. 物理学报, 2004, (53): 2357~2362
- 7 Wang Danyan, Helen Lai-Wa. A dual frequency ultrasonic transducer based on BNT-6%PbO 1-3 composite. Materials Science and Engineering, 2003, (99B): 147~150
- 8 Park Seung-Eok, Hong Kug-Sun. Variations of structure and dielectric properties on substituting A-site cation for  $Sr^{2+}$  in  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ . Journal of Material Research, 1997, (12): 2152
- 9 吴裕功, 马晋毅, 等.  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ - $SrTiO_3$  无铅压电陶瓷的介电、压电性能. 压电与声光, 2000, (22): 370~372
- 10 SasaKi A, Chiba T. Dielectric and piezoelectric properties of  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ - $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$  systems. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, (38): 5564~5567
- 11 任敏敏, 肖定全, 朱建国, 等.  $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$  系陶瓷的压电性质与微观结构. 电子元件与材料, 2004, (23): 8~10
- 12 Li Yueming, Chen Wen, Zhou Jing, et al. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ - $NaNbO_3$  ceramics. Materials Science and Engineering, 2004, (112B): 5~9
- 13 Keith N, John L, Karin L, et al. Patent. WO: No. 9954226, 1999-10-28
- 14 Saito Yasuyoshi. Patent. EP: No. 1032057, 2000-2-23
- 15 Li Jingfeng, Wang Ke, Zhang Boqing, Zhang Limin. Journal of the American Ceramic Society, 2006, (89): 706
- 16 Saito Yasuyoshi, Hisashi Takao. Lead free piezoceramics. Nature, 2004, 432: 84~87
- 17 Marinov, Caballero, Calom, et al. Factors affecting the electrical conductivity of donor doped  $BaTiO_3$  piezoelectric ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82 (9): 2411~2416
- 18 黄宜武, 李承恩. Ca-(Na, Ce)-Bi-Ti 系列高压电陶瓷材料及其压电性能的研究. 无机材料学报, 1998, 13 (1): 59~63
- 19 Gelfand. Synthesis and structural, ferroelectric, and piezoelectric of  $SrBi_2Ti_4O_{15}$  ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82 (9): 2368~2372
- 20 Tsugutani, Toshihiko. Piezoelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric ceramics with a preferred orientation processed by the reactive templated grain growth method. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38(9B): 5553~5556
- 21 Jimenez, Pardo, Castro, et al. Influence of the preparation on the microstructure and ferroelectricity of the  $(SBN)_{1-x}(BTN)_x$  ceramics. Ferroelectrics, 2000, 241: 279~286
- 22 Yanh. Lic. A-Site (MCE) substitution effects on the structures and properties of  $CaBi_2Ti_4O_{15}$  ceramics. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, 39 (11): 6339~6342

# Yb 掺杂 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 负热膨胀材料的合成与表征

李 璐<sup>1</sup> 邢献然<sup>2</sup> 杜 凌<sup>1</sup> 刘桂荣<sup>2</sup>

(1 北京科技大学应用学院化学系 2 北京科技大学理化系)

**摘 要:** 以简单氧化物为原料,用固相合成法制备了  $\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}_2\text{O}_8$  陶瓷,研究了 Yb 掺杂量对  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  的结构的影响。结果表明,随着 Yb 掺杂量的增加, $\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}_2\text{O}_8$  的晶胞参数逐渐减小,热膨胀系数逐渐增加,在掺杂量达到 10% 时热膨胀系数从  $-8.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  增加至  $-5.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,同时,该系列物质的介电常数与介电损耗随着 Yb 掺杂量的增加而减小。

**关键词:** 负热膨胀  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  晶胞参数 介电性质

## Synthesis and Characterize of Negative Thermal Expansion material $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ Substituted for $\text{Zr}(\text{IV})$ by $\text{Yb}(\text{III})$ Ion

Li Lu<sup>1</sup> Xing Xianran<sup>2</sup> Du Ling<sup>1</sup> Liu Guirong<sup>2</sup>

(1 Department of Applied Chemistry 2 Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Pure cubic  $\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}_2\text{O}_8$  ( $x=0, 0.04, 0.06, 0.10$ ) were synthesized by a simple oxide with solid state reaction. HTXRD investigation revealed that the  $\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}_2\text{O}_8$  was negative thermal expansion, and the substitute of Yb could change the negative thermal expansion of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . With the Yb-doped content increasing from 0 to 0.10, negative thermal expansion coefficient of  $\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}_2\text{O}_8$  decreased from  $-8.7 \times 10^{-6}$  to  $-5.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Simultaneously, dielectric constant and dielectric loss tangent ( $\tan\delta$ ) decreased gradually.

**Keywords:** negative thermal expansion  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  crystal structure dielectric properties

## 1 引言

在日常生活中,我们所接触的材料基本都是热胀冷缩的,但是目前研究发现,很多材料具有与之相反的性质,在 1995 年 A. W. Sleight 领导的研究小组在三类钨(钼)酸盐中发现了很强的负热膨胀效应(Negative Thermal Expansion,简称 NTE)<sup>[1-9]</sup>,从而在国际范围内引起了广泛的研究,具有的负热膨胀效应的材料因其具有这一独特的性能具有很大的应用前景,可以应用于光学、电子学、通信、医学、日常生活等诸多领域<sup>[1,3,7]</sup>。然而截至目前为止,所发现的负热膨胀材料种类十分有限,且大多数为各向异性负热膨胀材料,各向同性负热膨胀材料更是寥寥无几,现今最主要各向同性的负膨胀材料是  $\text{AM}_2\text{O}_8$ ,在  $\text{AM}_2\text{O}_8$  结构类型化合物中最具代表性的就是  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ <sup>[1,3]</sup>。

$\text{ZrW}_2\text{O}_8$  属于简单立方点阵,由共顶角的  $\text{ZrO}_6$  八面体和  $\text{WO}_4$  四面体组成的骨架网状结构,室温下的晶胞参数为  $0.912 \text{ nm}$ 。 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  具有较强的各向同性负热膨胀效

应,其负热膨胀系数高达  $-8.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,且  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  的负热膨胀效应(NTE)响应温度范围从 0.3 K 直到它的分解温度  $1050 \text{ K}$ <sup>[1,3,10-12]</sup>,具有这一优良负热膨胀性能的材料既可以单独使用,也可以用于制备复合材料,从而精确控制材料的体膨胀系数。目前,国际上对于  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  材料的掺杂已经有许多的报道,但这些研究的方向主要集中于掺杂原子改变  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  材料的负热膨胀性能,对于掺杂元素之后  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  结构的影响以及材料的性能一直未见报道<sup>[8,13-17]</sup>。为此,本研究工作合成了  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$  ( $x=0.04, 0.06, 0.10$ ,  $\delta$  由不等价掺杂带来的氧空位决定),同时研究了物质掺杂量对  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$  结构和介电性质的影响。

## 2 实验样品的制备

本试验采用固相法合成  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ ,原料为  $\text{WO}_3$ (分析纯)、 $\text{ZrO}_2$ (分析纯)、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (分析纯)。按照化学计量比称取原料,将原料置于玛瑙研钵初步混合后转移至球磨机,加入无水乙醇,湿法球磨 12 h,将所

得粉末烘干后于 400 MPa 的压力下压制成直径为 1 mm、厚为 3 mm 的圆片,转移至 Pt 坩埚中,于 1200℃ 烧结 15 h,淬冷得  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  样品。

常温 X 射线衍射 (XRD) 在日本 MAC 仪器公司 M21XRF22 型 21 kW 超大功率 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ) 上进行,扫描速率设定为  $10^\circ/\text{min}$ ;高温 X 射线衍射 (HTXRD) 扫描速率为  $10^\circ/\text{min}$ ,扫描温度为室温至 700℃;晶胞参数用 Powder X 软件进行计算;采用型号为 HP-4274A 和 HP-4275A 介电分析仪测定该物质的介电常数和介电损耗,测量范围为  $200 \sim 10 \times 10^6$  Hz。

### 3 实验结果与讨论

图 1 为  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  ( $x=0 \sim 0.10$ ,  $\delta$  由不等价掺杂带来的氧空位决定) 的常温下的 X 射线衍射图谱,由图中可以知道; $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  ( $x=0.04$ ,  $0.06, 0.10$ ) 化合物的图谱与  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  的基本上一致,同时可以观察到,随着 Yb 元素掺杂量的增加,在 (210)、(310) 方向上的衍射峰强度逐渐降低,这一点可以说明通过高温固相反应成功将 Yb 元素掺杂进入  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 。

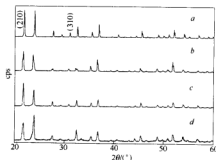


图 1  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  化合物的 X 射线衍射图谱

经 Powder X 软件指标化可知该系列化合物结构均为立方结构,指标化的晶胞参数如表 1 所示。从中可以了解,随着 Yb 元素的加入, $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  的结构参数同时发生一些变化,随着 Yb 元素掺杂量的增加, $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  的单胞参数逐渐减小。这个结果可能是由于不等价元

素掺杂引起,我们知道  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  结构为由  $\text{ZrO}_6$  八面体与  $\text{WO}_4$  四面体通过氧原子共顶角连接,组成具有高度伸缩性的骨架结构,虽然  $\text{Yb}^{3+}$  (0.099 nm) 的较  $\text{Zr}^{4+}$  (0.084 nm) 的半径要大<sup>[17]</sup>,但是由于掺杂元素价态 (Ⅲ) 较 Zr 元素价态 (Ⅳ) 低,因此在不等价掺杂会形成一定的氧空位,因而造成结构的变化,使得整个晶胞的参数减小;同时,掺杂量越多,形成的氧空位也越多,对应的化合物的晶胞参数也就越小。

表 1 常温下晶体的单胞参数、单胞体积及物相与掺杂量

样品	$a/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	相
$x=0$	0.91470(6)	0.7653076(2)	$\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$
$x=0.04$	0.91456(4)	0.7649663(1)	$\alpha\text{-Zr}_{0.96}\text{Yb}_{0.04}\text{W}_2\text{O}_{8-\delta}$
$x=0.06$	0.91429(2)	0.7642839(8)	$\alpha\text{-Zr}_{0.94}\text{Yb}_{0.06}\text{W}_2\text{O}_{8-\delta}$
$x=0.10$	0.91419(3)	0.7640357(4)	$\alpha\text{-Zr}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{W}_2\text{O}_{8-\delta}$

图 2 显示了  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  系列物质的晶胞参数与温度的关系。很明显,从图中可以知道,在  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  中,各物质的晶胞参数都随着温度的改变引起相应变化,温度增加,各物质的单胞参数均相应减小。表 2 列出通过计算所得  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  系列化合物的负热膨胀系数,通过计算得到  $\text{Zr}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  的负热膨胀系数为  $-5.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,这一数值比  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  ( $-8.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) 的膨胀系数要大,说明通过掺杂 Yb 元素, $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  系列化合物的膨胀系数随之增加,这为实现零膨胀材料提供了可能。

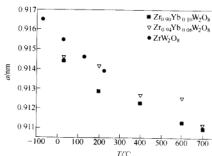


图 2  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  化合物单胞参数与温度的关系图

表 2 不同掺杂量的  $\text{Zr}_x\text{Yb}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$ - $\delta$  的负膨胀系数及在不同温度下晶体的单胞参数

样品	$a/\text{nm}$					负热膨胀系数/ $^\circ\text{C}^{-1}$
	30(℃)	200(℃)	400(℃)	600(℃)	700(℃)	
$x=0$ <sup>[5]</sup>						$-8.7 \times 10^{-6}$
$x=0.06$	0.91429(2)	0.91415(2)	0.91265(7)	0.91252(0)	0.91114(8)	$-5.25 \times 10^{-6}$
$x=0.10$	0.91419(3)	0.91289(1)	0.91228(2)	0.91131(4)	0.91102(4)	$-5.13 \times 10^{-6}$

图3表明,  $Zr_xYb_{1-x}W_2O_8$  的介电常数与介电损耗随频率的增加而减小。同时, 图3a表明, 随着Yb元素掺杂量的增加,  $Zr_xYb_{1-x}W_2O_8$  系列固溶体的介电常数可以说是逐渐降低; 与此相同, 图3b显示  $Zr_xYb_{1-x}W_2O_8$  系列固溶体随着掺杂量的增加介电损耗相对变小。这一现象的产生是以下两方面引起: 在常温下, 不等价掺杂时产生的氧空位使八面体呈现非中心对称, 产生一种的自发极化, 从而破坏整体畴结构; 同时虽然原子半径较大的Yb替代Zr, 但是指标化之后的结果显示整个物质的晶胞参数是减小的, 使得  $W^{4+}$  的活动范围减小。二者协同使得介电损耗与介电常数均减小。介电损耗降低的同时也说明固溶体的结构稳定性更好。而  $Zr_{0.96}Yb_{0.04}W_2O_8$  的介电常数与介电损耗并不总小于  $ZrW_2O_8$ , 这一点是由于  $ZrW_2O_8$  在烧结过程中气孔量较多而使得介电性能降低所致, 但材料整体的介电性能仍然符合前面所得的结果。

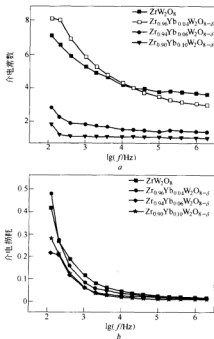


图3  $Zr_xYb_{1-x}W_2O_8$ - $\delta$ 化合物介电常数(a)、介电损耗(b)与频率的关系

#### 4 结论

(1) 以简单氧化物为原料, 通过固相法成功合成了  $Zr_xYb_{1-x}W_2O_8$ - $\delta$ , 最高固溶量达到了10%; 通过Yb元素掺杂的增加,  $Zr_xYb_{1-x}W_2O_8$  固溶体的晶胞参数逐渐降低, 同时,  $Zr_xYb_{1-x}W_2O_8$  固溶体的热膨胀系数也逐渐增加, 其中  $Zr_{0.90}Yb_{0.10}W_2O_8$  的热膨胀系数

从  $-9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  增加到  $-5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , 为实现零膨胀材料提供了一个新的思路;

(2) Yb元素的掺杂引起了  $ZrW_2O_8$  结构的介电性能的变化, 其中介电常数与介电损耗均随着Yb元素掺杂量的增加而减小。

#### 参考文献

- Mary T A, Evans J S O, Vogt T, Sleight A W. Negative thermal expansion from 0.3–1050 Kelvin in  $ZrW_2O_8$ . Science, 1996, 272: 90
- Evans J S O, Mary T A, Vogt T, Subramanian M A, Sleight A W. Negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$  and  $HfW_2O_8$ . Chem. Mater., 1996, 8(12): 2809–2823
- Evans J S O, Hu Z, Jorgensen J D, Argyriou D N, Short S, Sleight A W. Compressibility, phase transition, and oxygen migration in zirconium tungstate  $ZrW_2O_8$ . Science, 1997, 275(3): 61–64
- Evans J S O, Mary T A, Sleight A W. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family. J. Solid State Chem., 1997, 133: 580–583
- Evans J S O, Mary T A, Sleight A W. Negative thermal expansion materials. Phys. B., 1998, 241: 311
- Tao J Z, Sleight A W. The role of rigid unit modes in negative thermal expansion. J. Solid State Chem., 2003, 173: 442–448
- Sleight A W, Mary T A, Evans J S O. Negative Thermal Expansion Materials. US Patent 5514360, 1995
- Cloerman C, Sleight A W. Low-temperature synthesis of  $ZrW_2O_8$  and Mo-substituted  $ZrW_2O_8$ . J. Solid State Chem., 1998, 139: 424
- Evans J S O, Hanson P A, Ibberson R M, Duan N, Kameswari U, Sleight A W. Low-temperature oxygen migration and negative thermal expansion in  $ZrW_2Mo_2O_8$ . J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 8694
- Nakajima N, Yamamura Y, Tsuji T. Synthesis and physical properties of negative thermal expansion materials  $Zr_{1-x}M_xW_2O_8$  (M = Sc, In, Y) substituted for Zr(IV) sites by M(III) ions. Solid State Commun., 2003, 128: 193
- Xing Qifeng, Xing Xianran, Yu Ranbo. Single crystal growth of  $ZrW_2O_8$  by hydrothermal route. Journal of Crystal Growth, 2005, 283: 208
- Xing Xianran, Xing Qifeng, Yu Ranbo. Hydrothermal synthesis of  $ZrW_2O_8$  nanorods. Phys. B., 2006, 371: 81–84
- Yamamura Y, Nakajima N, Tsuji T. Drastic lowering of the order-disorder phase transition temperatures in  $Zr_{1-x}M_xW_2O_8$  (M = Sc, Y, In) solid solutions. Phys. Rev. B., 2001, 64: 184109
- Yamamura Y, Nakajima N, Tsuji T. solid. Phase transition of negative thermal expansion  $Zr_{1-x}Hf_xW_2O_8$  solid solutions. J. Therm. Anal. Calorimetry, 2002, 70: 337
- Nakajima N, Yamamura Y, Tsuji T. Synthesis and phase transition of negative thermal expansion materials  $Zr_{1-x}Lu_xW_2O_8$ . Thermochimica Acta, 2005, 431: 24
- Nassau K, Levinstein H J, Loicono G M. J. Phys. Chem. Solids, 1965, 36: 1805
- Toshihide Tsuji, Yasuhisa Yamamura, Noriyuki Nakajima. Thermodynamic properties of negative thermal expansion materials  $ZrW_2O_8$  substituted for Zr site. Thermochimica Acta, 2004, 416: 93

# Sr、Ba 和 W 掺杂对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基氧离子固体电解质性能的影响\*

李 明 闫柏军 张家芸 任志华

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:** 总结了 Sr、Ba 掺入量对  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的结构、相变和电导率的影响, 概述了 W 掺杂对增强  $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$  化学稳定性的研究进展, 并对相关研究中存在的不足和需要进一步深入研究的问题进行了探讨。

**关键词:** 氧离子导体  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  固体电解质 掺杂

## The Effects of Sr、Ba and W Doping on Properties of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based Oxide-ion Solid Electrolytes

Li Ming Yan Baijun Zhang Jiayun Ren Zhihua

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The structures, phase transition and electrical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) changed with doping amount of Sr and Ba were reviewed, and the effect of W on chemical stability of  $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$  was also summarized. Furthermore, deficiencies existing in studies of literature and problems need more investigated were discussed.

**Keywords:** oxide-ion conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  solid electrolyte dope

### 1 引言

在 2000 年, Lacorre 等<sup>[1]</sup>报道了新型氧离子导体  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , 它在 800℃ 时的电导率可达 0.06 S/cm, 与 YSZ 8% 在 1000℃ 时的电导率相当, 有望用作中温固体氧化物燃料电池、氧传感器中的固体电解质。 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  在 580℃ 左右发生氧离子分布的低温有序相 ( $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 到高温无序相 ( $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 的转变。相变后, 离子电导率提高约两个数量级, 同时晶格发生膨胀。此外,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  中  $\text{Mo}^{6+}$  离子在还原气氛或低氧分压下易被还原, 导致晶体结构的降解和 n-型电子电导率的增大<sup>[2,3]</sup>。通过在 La 位和/或 Mo 位掺杂其他离子可以稳定高温  $\beta$  相、提高材料的化学稳定性。而稳定高温  $\beta$  相和增强材料的化学稳定性是其获得有效实际应用的前提。

目前, 国内外学者进行大量 La 位掺杂  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Bi}, \text{K}, \text{Sm}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$  等) 和 Mo 位掺杂  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_9$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Cr}, \text{S}, \text{V}$  等) 的研究。这些研究中大多是考察掺杂对  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  基材料性能的影响, 而掺杂对  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  基氧化物物理化学性

质的系统研究则较少。故本文综述了碱土元素 Sr、Ba 在 La 位掺杂对  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  基材料的晶体结构、相变、电导率的影响及过渡族元素 W 在 Mo 位掺杂对增强  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  化学稳定性的研究成果, 对相关研究中存在的不足和需要进一步深入研究的问题进行了简单讨论。

### 2 La 位掺杂 Sr、Ba 对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基固体电解质结构的影响

低温相  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  具有单斜结构, 晶胞参数  $a = 1.7325(3) \text{ nm}$ ,  $b = 2.1482(4) \text{ nm}$ ,  $c = 2.8585(6) \text{ nm}$ ,  $\beta = 90.40(3)^\circ$ , 空间群为  $\text{P}2_1^{[4]}$ 。高温相  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  为立方结构, 晶胞参数  $a = 0.72014(5) \text{ nm}$ , 空间群为  $\text{P}2_13^{[5]}$ 。在其立方结构的单胞中(见图 1), 可容纳两个  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  分子, 其中 4 个 La 离子和 4 个 Mo 离子分别位于 8 个顶角附近, 而 18 个氧离子分布其间, 形成以 La 为中心的八面体和以 Mo 为中心的四面体。可供氧离子占据的位置有 O(1)、O(2) 和 O(3) 三种, X 射线和中子衍射表明, 4 个 O(1) 位置几乎是完全占据, 而 12 个 O(2) 和 12 个 O(3) 位置是部分占据(占有率分别为

\* 国家自然科学基金项目(No. 50604002)。

87%和29%),同时产生10个氧空位。立方晶胞的体心和面心附近有较大的自由空间,为氧离子扩散提供了通道。相变时,晶胞体积产生0.46%的突变,晶胞参数也发生突变,但晶轴夹角畸变不大,仅 $0.45^\circ$ 。如此小的晶格畸变,普通的X射线衍射仪很难观测到其差别,只有采用同步辐射X射线源和高分辨率X射线衍射仪才能观测到<sup>[5]</sup>。

La位掺Ba时,掺杂量对晶胞参数的影响呈现出非Vegard规则的变化现象(如图2所示),据此得出的Ba的固溶度为 $x=0.16$ <sup>[6]</sup>,这与Goutenoire和Lacorre关于Ba固溶度为0.2的报道<sup>[7]</sup>不一致,有人<sup>[8]</sup>按0.2的Ba掺杂量得到了完全固溶的 $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 纯相。关于掺杂后 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 晶胞参数,各报道<sup>[6,8,9]</sup>的数据略有差异。

Goutenoire和Lacorre<sup>[7]</sup>报道 $\text{Sr}^{2+}$ 在 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中的固溶度约为0.1,作者在研究 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中Sr的掺入量与晶胞参数 $a$ 之间的变化关系时,发现当 $x \geq 0.15$ 时XRD图谱中出现杂峰,而 $x=0.13$ 时得到的仍是纯相,Sr的固溶度应在 $0.13 < x < 0.15$ 范围内。

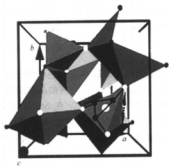


图1 立方 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的晶体结构示意图  
( $\text{LaO}_6$ 八面体和 $\text{MoO}_4$ 四面体中,大小黑球是O(3)和O(1)离子,大小白球是Mo和O(2)离子)

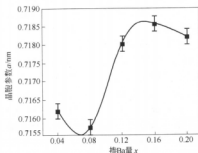


图2  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的晶胞参数 $a$ 与 $x$ 的关系曲线

### 3 La位掺Sr、Ba对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基固体电解质相变的影响

热分析研究结果表明纯 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在相变过程为一级相变。但如果将纯 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 试样从相变温度以上淬火到室温后再升温测量,发现其晶胞参数连续变化,为二级相变的特征。这是因为淬火将高温状态下的氧离子动态无序分布状态保留到了低温,成为静态无序状态(玻璃态),使得再次升温时的本质是静态无序—动态无序的转变。

关于纯 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的相变温度有许多研究报道,热膨胀法<sup>[6]</sup>得到的结果是555℃,差热分析法<sup>[11]</sup>测得的相变温度为580℃,而内耗法和差扫描量热法<sup>[10]</sup>测得相变温度为560℃。这些差异可能是由于实验条件不同导致的。掺杂能够改变相变温度并抑制相变的发生,Ba掺杂量 $x=0.04$ 时,相变温度由555℃变为522℃,相变时膨胀系数的改变也大为降低;当 $x>0.04$ 时, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的结构相变被完全抑制<sup>[6]</sup>。DTA测试的结果也证实了Ba掺杂抑制相变的作用<sup>[9]</sup>。 $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 的相变温度和相变时体积的变化小于 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ <sup>[11]</sup>。 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{2-x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 和 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 中都没有观察到相变<sup>[8]</sup>。

### 4 La位掺Sr、Ba对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基固体电解质电性能的影响

Gin-ya等<sup>[12]</sup>用Wagner极化实验证实相变前后 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 几乎都为纯的离子导体,其电子电导率小于总电导率的1%。掺杂是提高 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 材料的离子电导率的重要途径。在La位和/或Mo位掺杂在有效抑制相变的同时,也提高了低温电导率。用较大离子半径或含有孤对电子的离子掺杂从而使晶格发生膨胀的掺杂方案对提高低温电导率有很好的效果<sup>[5]</sup>。在能够抑制相变的所有Mo位掺杂和大数目的La位掺杂情况下,相变温度以上的离子电导率都有所降低。

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基导体电导率随碱土金属Sr、Ba掺杂量的变化趋势有不同的报道。Ba掺杂时的电导率随掺杂量的增加呈先减小,后增大,再减小的趋势,与单胞体积的变化趋势一致<sup>[6]</sup>,这是因为单胞体积增大时,氧离子迁移的通道增大,氧离子更容易迁移,从而导致电导率增大。He Tianmin<sup>[6]</sup>报道 $\text{La}_{1.84}\text{Ba}_{0.16}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 的电导率最高,在温度为800℃和850℃时其电导率分别为0.046和0.075 S/cm,高于YSZ在同样温度下的电导率。S. Basi<sup>[9]</sup>报道 $\text{La}_{1.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的电导率最高,在500℃和800℃的电导率分别为 $(1.53 \pm 0.01) \times 10^{-4}$  S/cm和 $(8.41 \pm 0.03) \times 10^{-2}$  S/cm,高于同温度下 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 $(1.19 \pm 0.01) \times 10^{-4}$  S/cm和 $(5.28 \pm 0.03) \times 10^{-2}$  S/cm。Ba掺杂可以有效地提高



$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  在低温和高温时的电导率。

$\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$  在空气中和纯氧中的电导率无差别,  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$  比  $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$  的电导率高<sup>[8]</sup>。Sr 和 Cr 双掺杂的  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Mo}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{9-\delta}$  在相变温度以上的电导率高于  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , 单独掺 Sr 时, 相变前后电导率没有激变<sup>[11]</sup>。有关 Sr 掺杂对电导率影响的系统研究尚未见报道。

## 5 Mo 位掺 W 对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基固体电解质稳定性的影响

纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  在 (6%  $\text{H}_2$  + 94%  $\text{N}_2$ ) 气氛下 760℃ 退火约 200 min 左右, 就开始失去部分氧而变为新相  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9.0}$ , 只有在 475℃ 以下才能稳定<sup>[13]</sup>。研究表明<sup>[14]</sup>, 在  $0.21 \times 10^5 \sim 1$  Pa 的氧分压范围, 700~900℃ 之间, 氧离子迁移数随温度升高由 0.997 降至 0.977, 其中在 700~800℃ 范围, 电子迁移数仅为 0.01~0.02。1000℃ 时纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  在  $10^{-7}$  Pa 以上氧分压下稳定, 低于此氧分压将失去氧, 同时电子电导率增加; 800℃ 时, 纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的稳定极限氧分压降到  $10^{-12}$  Pa, 温度越低, 稳定极限氧分压越低<sup>[15]</sup>。

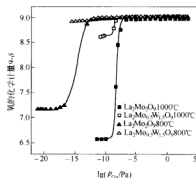


图3  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  和  $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$  分别在 800℃ 和 1000℃ 的氧的化学计量  $9-\delta$  随氧分压的关系曲线

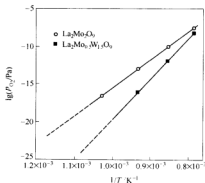


图4  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  和  $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$  的分解氧分压随温度倒数的关系曲线

W 掺杂可以增强  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  基导体的化学稳定性。 $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{9-\delta}$  在 800℃ 时的分解氧分压降低至  $10^{-16}$  Pa (如图 3 所示)。在高温下  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  和  $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{9-\delta}$  几乎在相同的氧分压下分解, 而在低温下,  $\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{9-\delta}$  的稳定范围激增 (见图 4)。

## 6 结论与展望

综上所述, La 位掺杂 Sr、Ba 可以有效地提高  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  基氧离子导体的导电性能, 抑制结构相变。在 Mo 位掺 W 可以有效地增强  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  基氧离子导体的化学稳定性。对 Ba 在 La 位掺杂已做了相对深入的研究, 得出  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的晶胞参数随 Ba 掺杂量的关系, 但所报道的 Ba 在  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  中的固溶度存在较大的差异。Ba 的掺杂可以同时提高低温和高温时的电导率。La 位掺 Sr 的研究相对较少, 掺 Sr 能够抑制相变, 改善导电性能。但电导率随 Sr 掺杂量的变化关系及 Sr 在  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  中的固溶度尚未见有明确报道。在 La 位和 Mo 位同时掺 Sr (或 Ba) 和 W 对掺杂离子的固溶度、 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  基固体电解质的电导率及化学稳定性的影响未见有报道。

## 参考文献

- Goutenoire F, Isnard O, Retoux R, Lacorre P. Crystal structure of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , a new fast oxide-ion conductor. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 2575~2580
- Gwenzel, Corbel, Samih Mestiri, Philippe Lacorre. Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor. *Solide State Sciences*, 2005, 7: 1216~1224
- Corbel G, Laligant Y, Goutenoire F, Suard E, Lacorre P. Effects of partial substitution of  $\text{Mo}^{5+}$  by  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{W}^{6+}$  on the crystal structure of the fast oxide-ion conductor structural effects of  $\text{W}^{6+}$ . *Chem. Mater.*, 2005, 17: 4678~4684
- Ivana Radosavljevic Evans, Judith A K Howard, John S O Evans. The crystal structure of  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and the structural origin of the oxide ion migration pathway. *Chem. Mater.*, 2005, 17: 4074~4077
- 方前峰, 王先平, 程积军, 张国光. 新型  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  基氧离子导体的研究进展. *无机材料学报*, 2006, 1: 1~10
- He Tianmin, Huang Yinglong, He Qiang, Ji Yuan, Pei Li, Liu Jiang, Lu Zhe. The effects on the structures and properties in the oxide-ion conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  by partial substituting Ba for La. *J. Alloys Compd.*, 2005, 338: 145~152
- Goutenoire F, Isnard O, Suard E, Böhmke O, Laligant Y, Retoux R, Lacorre P. Structural and transport characteristics of the LAM-OX family of fast oxide-ion conductors, based on Lanthanum molybdenum oxide  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Chem Mater.*, 2000, 11: 119~124
- Sabaeri R, Matsush D, Nafe H, Aldinger F. Synthesis and characterization of  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ;  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$ . *J. European Ceramic Society*, 2004, 24: 129~137
- Besu S, Sujatha Devi P, Maiti H S. A potential low-temperature  $\alpha$ -

- ide-ion conductor:  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 3486
- 10 方前鋒, 王先平, 易志國, 張國光.  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  系新型氧離子導體中氧空位擴散的內耗與介電弛豫研究. *金屬學報*, 2003, 11: 1133~1138
- 11 Kwang Soo-Yoo, Allan J Acolson. Effects of Sr and Cr doping on properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  electrolytes. *J. Mater. Sci.*, 2005, 40: 4431~4434
- 12 Gin-ya Adachi, Nobuhito Imanaka, Shinji Tamura. Ionic conducting lanthanide oxides. *Chem. Rev.*, 2002, 102: 2405~2429
- 13 Goutenoire F, Retoux R, Suard E, Lacorre P. An initial determination of the novel perovskite-related structure of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  from powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 142: 228~235
- 14 Marozau I P, Shaula A L, Kharton V V, Vyshatko N P, Viskup A P, Frade J R, Marqués F M B. Transport properties and thermal expansion of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based solid electrolytes. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40: 361~371
- 15 Marrero-López D, Canales-Vázquez J, Ruiz-Morales J C, Irvine J T S, Núñez P. Electrical conductivity and redox stability of  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$  materials. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 4385~4395

# 太空反射绝热涂料在高温下的保温性能研究

李 林 郭汉杰 赵伟洁

(北京科技大学)

**摘 要:** 选用  $3 \times 10^{-6}$  m (5000 目) 粒度的空心微珠填料, 用黏结性强的羧甲基纤维素、水玻璃溶液和 PA-80 型高温胶配置的太空反射绝热涂料进行了该涂料的绝热性能的探索性试验研究; 涂料采取不同成分配比, 不同涂层厚度在高温下绝热性能比较的试验方法去验证最佳的涂料成分配比和涂层厚度, 为进一步工业试验提供技术保证。

**关键词:** 太空反射绝热涂料 羧甲基纤维素 空心微珠 黏结剂

## The Studies about the Heat-Preservation Capability of the Outer Space Reflective Isothermal Paint

Li Lin Guo Hanjie Zhao Weijie

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** 5000 mesh hollowness particle, CM cellulose sodium salt, Sodium silicate and PA-80 hyperthermia glue are used to allocate the outer space reflective isothermal paint and to do exploratory research about its heat-preservation capability; paint adopts different proportion of ingredient and different coating thickness. Their isothermal capabilities are compared to testify optimum proportion of ingredient and coating thickness, it provides technology assurance for upcoming industry test.

**Keywords:** outer space reflective isothermal paint CM cellulose sodium salt hollowness particle conglutination agent

### 1 引言

现代绝热材料是指不易传热、对热流具有显著阻抗性能的单一材料或复合材料。耐高温绝热涂料在现代工业、军事、航天领域有着广泛的应用前景。航空工业、造船工业以及其他工业中都有严重的高温腐蚀问题, 需采取诸如高温涂层等必要的保护措施。20 世纪 90 年代, 美国国家航空航天局 (NASA) 的科技人员为解决航天飞行器的传热控制问题而开发了一种太空绝热瓷层 (Thermo Cover), 这种材料是由一些悬浮于惰性乳胶中的微小陶瓷颗粒构成, 主要表现为: 高反射率、高辐射率、低导热系数、低蓄热系数等热工性能, 具有卓越的隔热功能<sup>[1]</sup>。

绝热, 就是最大限度地阻抗热流的传递。因此就要求绝热材料具有较小的导热系数、换热系数和辐射换热系数, 或由绝热材料组成的保温或保冷层具有较高的热阻值。

绝热材料通常都是多孔体和纤维型材料。在多孔材料中, 因空隙内充满导热系数很低的空气, 故这种材料的导热实际上是基于材料与气孔传热的综合, 它既包括基本材料的导热, 也包括气孔中气体的导热, 以及

气孔中对流和辐射的作用。材料中气孔越多越细, 其导热系数越低。随温度的升高, 因空隙中对流和辐射的作用加强, 其导热系数也随之增加。有些材料, 如木材、石墨等, 在不同方向上性质不同, 具有各向异性的特点, 因而在不同方向上的导热系数也各不相同。本文所研究的太空反射绝热涂料空心微珠 (图 1)<sup>[2]</sup> 的导热系数为  $0.03 \sim 0.12$  W/(m·K), 故此材料属于绝热材料<sup>[3]</sup>。

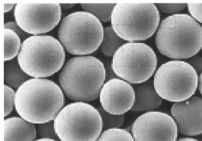


图 1 空心微珠表面形态

太空反射绝热涂料导热系数的测定依据: GB/T 10294—1988 绝热材料稳态热阻及有关特性的测定。所得试验数据如表 1 所示, 从表中可以看出, 太空反射

绝热涂料的导热系数为  $0.03 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 说明此涂料高温绝热性能很好。

表1 导热系数测定结果

检测项目	结果
导热系数	$0.03 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (平均温度: $278.6 \text{ K}$ )

## 2 试验方法

### 2.1 试验器材

试验器材包括:

(1) 电阻炉:

型号	BX-8-16	最高升温温度	1873 K
额定电压	AC 380 V	额定功率	8 kW
功率	50 Hz	接法	串联
生产厂家	湘潭市三星仪器有限公司		

(2) 电控柜:

型号	DK-8-16	最高升温温度	1873 K
额定电压	AC 380 V	额定功率	8 kW
热电偶	B(铂铑)	生产厂家	湘潭市三星仪器有限公司

(3) 温控器(日本理化 CD/CH 系列四路调节器):

型号	CD901FK02-MMAN-NN	额定电压	AC 100~240 V
频率	50/60 Hz	热电偶	K(镍铬-镍硅)
测温范围	243~1645 K		

(4) 干燥器:

型号	WMZK-08A	控温范围	273~473 K
----	----------	------	-----------

(5) 千分尺, 烧杯 4 个, 刷子 4 个, 搅拌棒 4 个, 自制固定用木架 2 个。

### 2.2 试验设备(图2)

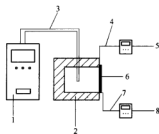


图2 试验设备总图

1—电控柜; 2—电阻炉; 3—控温热电偶; 4—热电偶 I;  
5—温控器 I; 6—钢板; 7—热电偶 II; 8—温控器 II

### 2.3 试验流程

试验流程为:

(1) 将钢板清洗干净, 用砂纸打磨除锈。

(2) 将涂料搅拌均匀涂于钢板之上, 干燥后测厚, 直至所需厚度。

(3) 待刷上涂料的钢板完全烘干后, 将试验器材以热电偶 I、石棉板、钢板、热电偶 II、木架的顺序固定在电阻炉炉口, 使得钢板一侧与炉温相同, 另一侧裸露于空气中。

(4) 打开电源, 提高电控柜输出功率至所需数值, 将电阻炉升温, 在一定温度保持恒温后, 用两支热电偶分别测量钢板内外侧温度, 试验从 333 K 开始记录钢板内外侧温度, 每隔 15 K 测一次温度, 并且随时记录下钢板内外侧温度与内外侧温差, 在升温过程中观察钢板表面涂料形貌的细微变化, 直至钢板内侧加热至 1073 K 左右后停止加热。

(5) 测温完毕后降低电控柜输出功率至零, 关闭电源。

(6) 试验结束后卸下钢板使其自然冷却至室温后观察涂料与加热前形貌的变化。

(7) 分析处理数据。

### 2.4 试验方案

#### 2.4.1 试验方案 1

此配方的太空反射绝热涂料, 5000 目 ( $3 \times 10^{-6} \text{ m}$ ) 空心微珠填料、黏结剂、E800 基料、纯水以 36:4:50:10 的质量比例配置, 均匀涂刷于钢板表面。试验 1 的涂料涂层厚度分别为  $1.8 \times 10^{-4} \text{ m}$ ,  $3.9 \times 10^{-4} \text{ m}$ ,  $5.5 \times 10^{-4} \text{ m}$  和  $7.4 \times 10^{-4} \text{ m}$ 。

#### 2.4.2 试验方案 2

此试验属于探索性试验, 方案中引入了水玻璃溶液、PA-80 型高温胶和羧甲基纤维素作为高温黏结剂。方案 1 和方案 2 太空反射绝热涂料的涂层厚度及配料方案如表 2 和表 3 所示。

表2 各种涂料在钢板上涂刷厚度

涂料名称	涂料名称编号	空心微珠填料半径/ $\text{m}$	涂料厚度/ $\text{m}$
1号	1号-1	$3 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-4}$
	1号-2		$4.2 \times 10^{-4}$
	1号-3		$5.8 \times 10^{-4}$
	1号-4		$7.5 \times 10^{-4}$
2号	2号-1	$3 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-4}$
	2号-2		$2.5 \times 10^{-4}$
3号	3号-1	$3 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-4}$
	3号-2		$1.9 \times 10^{-4}$
4号		$3 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-4}$
5号	5号-1	$3 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-4}$
	5号-2		$2.8 \times 10^{-4}$
6号	6号-1	$3 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-4}$
	6号-2		$2 \times 10^{-4}$

表3 太空反射绝热涂料配方方案

涂料名称	空心微珠 填料半径/m	交联剂	增稠剂
1号	$3 \times 10^{-6}$	ER800-800℃ 水性无机 耐高温树脂	ER800-800℃ 水性无机 耐高温树脂
2号	$3 \times 10^{-6}$	硅酸钠(水性黏合剂)	羧甲基纤维素
3号	$3 \times 10^{-6}$	硅酸钠(水性黏合剂)	
4号	$3 \times 10^{-6}$	PA-80 胶	PA-80 胶
5号	$3 \times 10^{-6}$	硅酸钠(水性黏合剂)	羧甲基纤维素 0.5% (质量分数)
6号	$3 \times 10^{-6}$	硅酸钠(水性黏合剂)	羧甲基纤维素 1% (质 量分数)

### 3 试验结果与讨论

#### 3.1 涂层厚度与绝热性能实验结果与讨论

1号实验的目的是研究使用  $3 \times 10^{-6}$  m (5000 目) 的空心微珠填料构成的绝热涂料, 在四个不同的涂层厚度时的绝热性能。试验结果如图3所示。

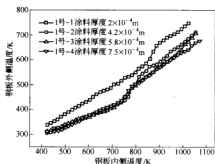


图3 钢板内外侧温度变化关系

根据试验数据得出, 当空心微珠粒度为  $3 \times 10^{-6}$  m (5000 目) 时, 不同涂层厚度的四块钢板内侧温度和外侧温度的变化关系如图3所示。从图中可以看出, 当钢板内侧温度相同时, 涂层厚度为  $7.5 \times 10^{-4}$  m 的钢板外侧温度最低, 从而说明涂层厚度为  $7.5 \times 10^{-4}$  m 的钢板高温绝热性能最好。但是, 当涂层厚度大于  $4.2 \times 10^{-4}$  m, 绝热效果在低温情况下几乎没有差别, 当温度大于 800 K 时, 涂层厚度对绝热效果产生微小的影响。

在进行此次从升温加热钢板至试验结束的过程中, 涂料形貌发生了不同程度的变化。涂层厚度为  $5.8 \times 10^{-4}$  m 钢板在升温加热过程中, 当钢板内侧温度为 803 K 时, 涂料颜色开始发生细微变化; 903 K 时, 涂料呈现白黄色并局部产生裂纹; 943 K 时, 涂层局部裂纹加深; 1013 K 时, 裂纹进一步加深直至 1073 K 时试验结束。

涂层厚度为  $7.5 \times 10^{-4}$  m 钢板在升温加热过程

中, 当钢板内侧温度为 473 K 时, 钢板左侧涂料局部产生裂纹; 513 K 时, 钢板上部涂料产生裂纹; 773 K 时, 裂纹加深, 涂料局部脱落; 873 K 时, 局部裂纹进一步加深; 973 K 时, 再次发生涂料脱落现象。

根据以上试验结果以及试验过程中的现象得出结论:

(1) 涂料在整个试验过程中产生龟裂, 并且伴随温度升高, 裂纹加深; 说明在涂料的成分上应该进行改进, 应该采用黏结效果更好的黏结剂使涂料的黏结强度加大, 从根本上解决涂料的黏结性能以及耐高温绝热性能; 黏结剂的选择成为一个新问题。

(2) 在整个试验过程中, 伴随着涂料裂纹的加深, 出现了局部涂料脱落现象; 说明在涂料和钢板的黏合强度比较差, 随着温度的升高, 钢板与涂料产生局部分离现象, 导致局部涂料在试验过程中的脱落。因此, 解决涂料与钢板的黏结问题也成为另一需要解决的关键问题。

为解决试验1结论提出的涂料在试验过程中产生龟裂的问题, 试验2在涂料成分组成中, 引入了水玻璃溶液、PA-80 型高温胶和羧甲基纤维素作为高温黏结剂。PA-80 型高温胶是无机磷酸盐高温黏结剂, 它具有耐高温, 导热系数小优良的热稳定性以及良好的黏结性, 应用范围日趋广泛。它外观为无色透明胶体溶液; 羧甲基纤维素是一种高效增稠剂, 具有极强的黏结力和凝聚力, 少量的此种物质加入到溶液中可起到普通增稠剂不可比拟的优良效果。

为解决1号涂料在试验过程中产生局部脱落的问题, 配置了专门的处理液(水玻璃与少量羧甲基纤维素配置的溶液), 在向钢板表面绝热前, 先将处理液涂刷于钢板表面, 待处理液干燥后涂刷涂料于前置处理液涂层之上, 以便解决涂料涂层与钢板黏合性能差, 易在高温下分离并脱落的问题。带着这样的改进措施进入试验下阶段以验证此改进措施的可行性。

#### 3.2 绝热涂料高温黏结性能与绝热效果的实验结果及讨论

以下分几组实验研究绝热涂料的高温黏结性能与绝热性能。

2号及3号涂料实验目的是验证被改良涂料的各方面性能。

2号-1 涂料与3号-1 涂料试验是一组对比试验, 它们成分中均含有水玻璃溶液和空心微珠, 而2号-1 涂料加入了少量羧甲基纤维素, 其试验结果如图4所示。

2号-2 涂料与3号-2 涂料试验也是一组对比试验, 与2号-1 和3号-1 对比试验不同的是, 这一组试验中, 钢板有涂料的一侧置于炉口里侧进行加热, 这样试验过程中观察不到涂料的形貌变化, 只是随时记录下

钢板内外侧温度的变化,其试验结果如图5所示。

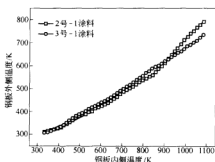


图4 钢板内外侧温度变化关系

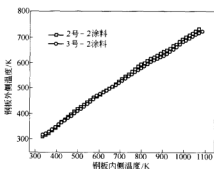


图5 钢板内外侧温度变化关系

通过上两组试验结果得出,不论是将有涂料置于炉口里侧或裸露于空气中进行加热,涂料成分中无羧甲基纤维素对涂料绝热性能的影响不大,但其差异体现在加热过程中涂料形貌的变化。试验过程中,涂料成分中没有羧甲基纤维素的涂料在试验过程中会产生龟裂,并伴随温度升高而龟裂加深;但涂料成分中含有羧甲基纤维素的涂料在整个试验过程中几乎没有任何变化,从根本上解决了涂料在高温下龟裂现象的发生。

在基本解决涂料在加热过程中龟裂问题的情况下,由于羧甲基纤维素价格比较昂贵,考虑到成本因素,还需要寻找性价比更高的黏结剂。因此,将PA-80型高温胶加入涂料成分中配置4号涂料进行试验,与含有羧甲基纤维素的5号-1涂料试验比较结果如图6所示。

通过图6试验结果得出,运用PA-80胶作为黏结剂效果与运用水玻璃溶液和羧甲基纤维素起到的效果相当;但将溶有PA-80胶的涂料涂刷于钢板表面时,PA-80胶与钢板发生化学反应而明显起泡,造成涂料作废无法使用;若将前置处理液涂刷于钢板表面,待干燥后涂刷溶有PA-80胶的涂料也会发生化学反应,反

应程度会比不涂刷处理液轻一些,除非前置处理液涂刷到足够厚度,才可避免化学反应的发生。运用PA-80胶作为黏结剂施工工艺较其他工艺更复杂,但效果一般,因此不便于试验使用。

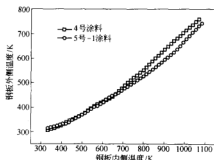


图6 钢板内外侧温度变化关系

以下对水玻璃溶液和羧甲基纤维素配置的溶液,运用羧甲基纤维素所占不同质量分数配成两种溶液分别进行涂料面对炉口内侧和面对炉口外侧升温试验。5号涂料含羧甲基纤维素质量分数为0.5%,6号涂料含羧甲基纤维素质量分数为1%;5号-1和6号-1涂料采用裸露于空气中进行升温试验,5号-2和6号-2涂料面对炉口内侧进行升温试验。同样采用涂料裸露于空气中进行升温的5号-1和6号-1涂料试验对比结果如图7所示。

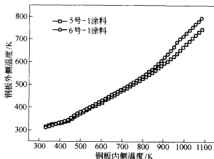


图7 钢板内外侧温度变化关系

同样采用涂料面对炉口内侧升温的5号-2和6号-2涂料试验对比结果如图8所示。

通过图7和图8的试验结果得出:无论涂料面对炉口内侧或外侧升温试验,含羧甲基纤维素质量分数为1%的涂料绝热效果要优于质量分数为0.5%的;在配置涂料的过程中发现,含羧甲基纤维素质量分数超过1%,涂料的黏稠度会过大,在涂刷涂料于钢板前就会局部凝块而无法均匀搅拌;含羧甲基纤维素质量分数为1%的涂料绝热效果、涂料质量都是最佳的。

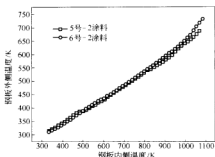


图8 钢板内外侧温度变化关系

#### 4 结论

对太空反射绝热涂料来说,为了深入研究黏结剂、增稠剂和填充料之间的关系,从而提高涂料在高温下的保温绝热性能,本文通过采用不同黏结剂、增稠剂和

不同粒度的空心微珠在试验室做了大量试验,从而得出如下结论:

(1) 黏结剂与增稠剂不同,涂料的绝热性能略有差别,水玻璃溶液配以适量羧甲基纤维素,涂料绝热性能略好一些;高温 1073 K 时,基本不会在涂层表面产生裂纹,涂料强度不会随温度升高而受到影响。

(2) 涂料涂层厚度不同时,绝热效果相差较大。但是当涂层厚度大于  $4.2 \times 10^{-4}$  m,绝热效果在低温情况下几乎没有差别,当温度大于 800 K 时,涂层厚度对绝热效果产生微小的影响。

#### 参考文献

- 1 余卫原,彭少贤,等.提高聚氨酯硬泡材料绝热性能的途径.塑料工业,1995,(5):25~27
- 2 章熙民,等.传热学.北京:中国建筑工业出版社,1985:4~8
- 3 Winfield T Irwin. Industrial insulation. Plant Engineering, 1980, (6):114

# 铝电解炭阴极内钠渗透量定量分析方法的研究

欧文莉 薛济来 朱 骏 刘庆生

(北京科技大学)

**摘 要:** 在实验室用模压法制得铝电解用炭阴极,并用其进行电解渗透实验。结合铝电解过程中和化学滴定过程中炭阴极内可能化学反应的热力学分析,采用化学滴定法对炭阴极内钠渗透量进行定量分析。所获结果证明化学滴定法是确定铝电解过程中炭阴极内钠渗透量的一种有效定量分析方法。

**关键词:** 铝电解 炭阴极 钠渗透 化学反应 化学滴定 定量分析

## Study on a Quantitative Analysis Method for Determining Sodium Contents within Carbon Cathodes after Aluminum Electrolysis

Ou Wenli Xue Jilai Zhu Jun Liu Qingsheng

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Experimental investigation of sodium penetration into carbon cathodes during aluminum electrolysis was carried out in a laboratory cell. A thermodynamic analysis was also applied to analyze possible reactions during aluminum electrolysis. The amount of penetrated sodium was determined by quantitative chemical titration. The results show that chemical titration is an effective method to analyze the amount of penetrated sodium within carbon cathodes after aluminum electrolysis.

**Keywords:** aluminum electrolysis carbon cathode sodium penetration chemical reaction chemical titration quantitative analysis

## 1 引言

铝电解过程中,阴极炭块内部会渗入大量金属钠和电解质,并引起炭块的膨胀和破裂。研究者进行过大量研究<sup>[1~7]</sup>去了解钠和电解质的渗透机理,采用了扫描电镜、XRD 相分析等分析手段;或粗略的半定量(酚酞粗测)研究钠渗透量。但这些方法只是通过对表面现象或所生成物相的分析来研究钠和电解质的渗透过程。然而钠和电解质的渗透量会对这种分析结果产生影响,故将钠和电解质的渗透进行定量分析将有助于进一步加深对渗透机理的理解。

有研究者提出一些钠定量分析方法,如采用高氯酸在铂皿中两次冒烟法测定钠含量<sup>[8]</sup>,采用原子吸收光谱仪<sup>[9]</sup>或 XPS<sup>[10]</sup>测定钠含量等。但都由于成本过高或实验分析过程复杂而没有得到应用。H. A. Oye 和 H. Schreiner<sup>[11]</sup>等用化学滴定定量分析法对钠渗透量进行了研究。

本文在此基础上,结合铝电解过程中和化学滴定过程中炭阴极内可能化学反应的热力学分析,对化学滴定定量分析钠渗透量做了深入研究,阐述了该方法的分析原理,并通过实验论证了该方法的可行性。通

过对炭阴极内的钠渗透量进行定量分析,有可能为研究 C/Na 反应机理提供一个有效的分析方法。

## 2 实验

### 2.1 原料和试样准备

所用炭阴极试样采用模压法制成。原料为电煅无烟煤,人造石墨。将原料按所拟配比混捏一定时间后,置于模具内在 42 MPa 压力下压制。所获生坯试样在 110℃ 下烘烤 10 h 后,将其埋入冶金焦粉中在电阻炉内焙烧。最后制得长 60 mm,直径 15 mm 的阴极试样。

### 2.2 电解渗透实验

电解渗透实验装置已在另文<sup>[12]</sup>中给以描述。电解实验在 960℃ 下进行,所用电流密度为 0.5 A/cm<sup>2</sup>。实验中将炭阴极试样浸入电解质溶液中 2 mm,并以 180 r/min 的速度旋转,以保持稳定一致的传质条件。

### 2.3 渗透结果分析

将电解后的试样用砂纸洁净表面以除去电解质及其他杂质,在距离底部 2 mm 处用金刚石刀片将试样



切成厚度为 4 mm 左右的小片,在研钵里研成细粉。称量其质量后,置于 125 mL 的磨口瓶中,加入 0.1 mol/L 的 HCl 后密封,反应时间为 2 周以上。反应完全后,取 25 mL 滤液,用 0.1 mol/L 的 NaOH 滴定到 pH = 7,用精密酸度计记录滴定终点的 pH 值。根据所用的实际量与中和同样 HCl 溶液理论量的不同,来确定已经与 HCl 或水反应完的钠量。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 滴定原理分析

如前所述,与 0.1M HCl 反应后的试样用 0.1M NaOH 反滴定。钠的量由消耗掉 HCl 的量决定。用 0.1 M 的 HCl 浸泡试样,与试样发生反应的反应物

有 HCl 和 H<sub>2</sub>O。体系的离子平衡如下:



加和式(2)和式(3),得到:



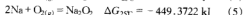
在酸性条件下,最后溶液中不会有 OH<sup>-</sup> 存在,故不考虑试样中化合物与 H<sub>2</sub>O 的反应。

在电解实验中,钠和电解质将渗透到炭阳极内部并与炭阳极发生反应<sup>[3]</sup>。从理论分析出发,电解后试样中可能含有的物质如下:Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、CaF<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NaF、C、Na、NaAlO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。得到这些产物的化学反应及其在 960℃ 时的吉布斯自由能计算如表 1 所示。

表 1 电解过程中部分可能的化学反应及 960℃ 时的吉布斯自由能

化学反应式		$\Delta G(960^\circ\text{C})/\text{kJ}$
$6\text{NaF}_{(l)} + \text{Al}_{(l)} = 3\text{Na}_{(l)}\text{C} + \text{Na}_3\text{AlF}_6(l)$	(1-1)	47.193
$1.5\text{CO}_{(g)} + 0.75\text{Na}_3\text{AlF}_6(l) + 3\text{Na}_{(l)}\text{C} = 0.75\text{NaAlO}_2(l) + 4.5\text{NaF}_{(l)} + 1.5\text{C}_{(s)}$	(1-2)	-329.565
$\text{Na}_3\text{AlF}_6(l) + 3\text{Na}_{(l)}\text{C} + 0.75\text{C}_{(s)} = 0.25\text{Al}_2\text{C}_3(l) + 6\text{NaF}_{(l)}$	(1-3)	-81.780
$4.5\text{CO}_{(g)} + 3\text{Na}_{(l)}\text{C} = 1.5\text{Na}_2\text{CO}_3(l) + 3\text{C}_{(s)}$	(1-4)	-201.546
$2.25\text{Al}_2\text{O}_3(l) + 0.75\text{Na}_2\text{CO}_3(l) + 3\text{Na}_{(l)}\text{C} = 0.75\text{NaAlO}_2(l) + 0.75\text{C}_{(s)}$	(1-5)	-387.2
$2\text{Al}_2\text{O}_3(l) + 0.75\text{C}_{(s)} + 3\text{Na}_{(l)}\text{C} = 3\text{NaAlO}_2(l) + 0.25\text{Al}_2\text{C}_3(l)$	(1-6)	-6.785
$\text{Na}_2\text{CO}_3(l) + \text{Al}_2\text{O}_3(l) = 2\text{NaAlO}_2(l) + \text{CO}_{2(g)}$	(1-7)	-8.940
$4\text{Na} + 3\text{CO} = \text{Na}_2\text{C}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	(1-8)	-119.457

另外,由于研磨试样没有在真空条件下进行,金属 Na 极易发生氧化反应生成 Na<sub>2</sub>O 或 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,其反应式及室温下的吉布斯自由能计算如下:



因此,通过热力学计算,用 HCl 浸泡试样,在 HCl 与试样构成的反应体系中,对体系 pH 值做出贡献的化学反应及其室温下(25℃)的吉布斯自由能如表 2 所示。

表 2 HCl 浸泡过程中可能化学反应及室温下(25℃)的吉布斯自由能

化学反应式	$\Delta G(25^\circ\text{C})/\text{kJ}$
$2\text{Na} + 2\text{HCl}_{(aq)} = \text{H}_{2(g)} + 2\text{NaCl}_{(aq)}$	(2-1) -523.005
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl}_{(aq)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{NaCl}_{(aq)}$	(2-2) -380.954
$\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}_{(aq)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{NaCl}_{(aq)}$	(2-3) -193.701
$\text{Na}_2\text{CO}_3(aq) + 2\text{HCl}_{(aq)} + 2\text{NaCl}_{(aq)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	(2-4) -102.843
$\text{NaAlO}_2(aq) + \text{HCl}_{(aq)} = \text{NaCl}_{(aq)} + \text{HAlO}_2(aq)$	(2-5) -37.563
$2\text{Al} + 6\text{HCl}_{(aq)} = 2\text{AlCl}_3(aq) + 3\text{H}_{2(g)}$	(2-6) -497.881
$\text{Al}_2\text{O}_3(l) + 6\text{HCl}_{(aq)} = 2\text{AlCl}_3(aq) + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	(2-7) -124.911

用 0.1 M 的 NaOH 对以上反应体系进行反滴定,对体系 pH 值做出贡献的化学反应及其室温下(25℃)的吉布斯自由能如表 3 所示。

表 3 NaOH 反滴定过程中的可能化学反应及室温下(25℃)的吉布斯自由能

化学反应式	$\Delta G(25^\circ\text{C})/\text{kJ}$
$\text{NaOH}_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)} = \text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	(3-1) -80.791
$\text{NaOH}_{(aq)} + \text{HAlO}_2(aq) = \text{NaAlO}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	(3-2) -43.228
$3\text{NaOH}_{(aq)} + \text{AlCl}_3(aq) = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$	(3-3) -1135.004
$4\text{NaOH}_{(aq)} + \text{AlCl}_3(aq) = \text{NaAlO}_2 + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	(3-4) -1262.033

其中,由于 NaAlO<sub>2</sub> 与 HCl 为 1:1 反应,而 NaOH 与 HAlO<sub>2</sub> 也为 1:1 反应,因此,反应(3-2)和反应(2-5)正反抵消,NaAlO<sub>2</sub> 与 HCl 的反应对整个体系 pH 值不做贡献,因此排除其对滴定终点的干扰。

从以上反应式的分析得出钠的定量受 Al<sup>3+</sup> 的影响,则计算中只需排除 Al<sup>3+</sup> 的影响。因此,需研究与 Al<sup>3+</sup> 相关的化学平衡及其与 pH 值之间的关系。

由于 Al<sup>3+</sup> 具有两性特质,它与 OH<sup>-</sup> 的反应视

$\text{OH}^-$  的量而定。当  $\text{OH}^-$  适量时发生反应(3-4),  $\text{Al}^{3+}:\text{OH}^- = 1:3$ ; 当  $\text{OH}^-$  过量时发生反应(3-5),  $\text{Al}^{3+}:\text{OH}^- = 1:4$ , 而  $\text{Al}$  与  $\text{HCl}$  的反应(2-7, 2-8)中  $\text{Al}:\text{HCl} = 1:3$ 。因此, 当  $\text{Al}^{3+}$  沉淀完全而还未与过量的  $\text{OH}^-$  发生反应时, 消耗的  $\text{OH}^-$  与  $\text{Al}$  消耗的  $\text{H}^+$  量达到平衡, 对反应体系的 pH 值贡献正负抵消。有关数值参照相应实验<sup>[13]</sup>确定:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  开始沉淀的 pH 值为 5, 沉淀完全时的 pH 值为 6~7.5。

按以上分析, 选择滴定终点为  $\text{pH}=7$ 。

### 3.2 钠渗透百分比与渗透距离的关系图

图 1b 所示为未添加任何掺杂剂的空白试样的照片, 试样在电解时插入电解质中距离较短。图 1a 为酚酞试剂测试渗透深度结果, 图中标示方框内区域即为

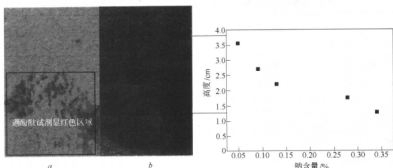


图 1 酚酞粗测与滴定分析结果比较

铝电解过程中, 钠的渗透受扩散控制, 符合菲克第二定律:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (6)$$

实验测量值结合式(6), 在扩散系数  $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  下得到渗透距离与渗透浓度的关系曲线如图 2 所示。根据 Hop 钠蒸气实验经验值<sup>[14]</sup> 选择起始浓度为 2%。

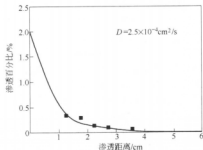


图 2 钠渗透百分比与渗透距离的关系图

遇酚酞试剂显红色的部分; 右边为用滴定法对试样进行测试的结果。电解后的试样遇酚酞试剂显红色的部分集中在钠渗透量比较大的部位, 而在这些钠渗透量较大的区域, 化学滴定测出的钠渗透量并不符合菲克第二定律。这是因为在炭阴极接近电解液面的区域熔盐电解质含量较高, 但并没有全部参与扩散过程深入到炭阴极内部。从图中看到, 符合菲克第二定律的起始点钠渗透百分比为 0.34%。也就是说只有渗透量小于 0.34% 的试样能用滴定法表征其渗透量大小。而当钠渗透量很小时, 酚酞粗测往往难以表征钠的渗透深度及钠渗透量多少。如前所述, 试样离液面距离小于 1.0 cm 的没有对其进行滴定分析, 因为试样底部及接近液面处试样表面有较多电解质和金属铝, 对滴定结果影响干扰太大, 不宜用于分析。

化学滴定法计算出的结果也标示于图 2, 各点基本符合曲线关系。其中钠渗透百分含量为 0.28% 的点在曲线之外, 可能是由滴定误差引起。图中曲线随着渗透距离的增大, 钠渗透百分含量值减小, 并将逐渐趋近于零, 与菲克第二定律相符。

## 4 结论

(1) 采用化学滴定方法可以对铝电解过程中炭阴极内的钠渗透量进行定量分析, 滴定结果符合菲克第二定律。

(2) 该方法可准确获得钠渗透深度, 以及同一渗透深度处钠渗透量大小。从而使该方法可用于分析不同碳材料阴极的抗钠侵蚀性能优劣。该法是一种可应用于测定炭阴极内钠渗透量的定量分析方法。

## 参考文献

- Xue J, Oye H A. Sodium and bath penetration into  $\text{TiB}_2$ -carbon cathodes during laboratory aluminum electrolysis. Light Metals 1992; USA: The Minerals Metals and Materials Society, 1991: 773-778
- Lossius L P, Oye H A. Quantitative X-ray diffraction(XRD) analy-

- sis of cathodic carbon impregnated with sodium and electrolyte. Internal NTH, Thaurndheim, 1992; 108~196
- 3 Sorlie M, Oye H A. Cathode in Aluminum Electrolysis, 2nd edition. Dusseldorf; Aluminum-Verlag GmbH, 1994
  - 4 段学良, 冯乃祥, 吴建国, 等.  $TiB_2/C$  复合材料阴极在电解过程中的膨胀和对钠的渗透性研究. 材料与冶金学报, 2004, 3(1): 30~33
  - 5 李冰, 王俊青, 高炳亮, 邱竹贤. 铝电解阴极碳块渗透现象的研究. 轻金属, 2001, (7): 37~40
  - 6 李冰, 邱竹贤, 李军, 徐金福. 钠和电解质对阴极碳块及  $TiB_2$  镀层的渗透. 轻金属, 2004, (7): 23~26
  - 7 冯乃祥, 梁芳慧, 孙阳. 铝电解过程中金属钠在阴极炭块中的渗透. 炭素技术, 1999, (2): 5~11
  - 8 常发成, 刘祖同, 夏汉祥, 等著. 轻金属冶金分析. 北京: 冶金工业出版社, 1992; 104~105
  - 9 张建安, 朱波涛. 铝电解质中钠的测定. 现代科学仪器, 2001, 5: 63~64
  - 10 Brisson P Y, et al. Revisiting sodium and bath penetration in the carbon lining of aluminum electrolysis cells. Light Metal, 2005; 727~732
  - 11 Schreiner H, Oye H A. Sodium expansion of cathode materials under pressure. Light Metals, 1995; USA: The Minerals Metals and Materials Society, 1995; 463~470
  - 12 Xue J. Sodium penetration into carbon-based cathodes during aluminum electrolysis. Light Metal, 2006; 651~654
  - 13 颜宜申, 王长福. 编著. 水溶液中的离子平衡与化学反应. 北京: 高等教育出版社, 1993; 18~19
  - 14 Hop J G. Sodium expansion and creep of cathode carbon: [Dr. Thesis]. Norwegian University of Science and Technology, 2003; 31

# 超声波对氯化钠水溶液电解过程中 阴极气泡行为及阴极电压的影响

李少华 薛济来 朱 骏

(北京大学)

**摘 要:** 采用循环伏安法和恒电流计时电位法对 NaCl 水溶液电解的阴极过程进行了测试,并研究了超声波对阴极气泡行为及阴极电压的影响。实验发现,电解过程中在阴极表面产生气泡,气泡在阴极表面附着、聚集,造成了部分电压降。超声波能够去除电解过程中附着在碳阴极表面的电阻性气泡,基本消除由气泡引起的电压降,从而降低了阴极电压。

**关键词:** 超声波 电解 气泡行为

## The Effects of Ultrasound on Bubble Behavior and Cathode Voltage during Electrolysis of NaCl Aqueous Solutions

Li Shaohua Xue Jilai Zhu Jun

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Ultrasound was introduced through a cathode rod into the electrolysis system of sodium chloride aqueous solutions. The cathode process on carbon electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiometry techniques. It was found that gas bubbles remained on the cathode surface without ultrasound, which formed a non-conductive layer that made up part of the cell voltage drop. During electrolysis with ultrasound, however, the bubbles were expelled from the surface of the cathode surface, thus reducing the cathode voltage drop.

**Keywords:** ultrasound electrolysis bubble behavior

## 1 引言

在电解过程中,在电极表面生成的气体会引起能耗增加和电流效率的降低。在冰晶石体系中的铝电解过程中,阳极气体( $\text{CO}_2$ )在电极表面形成了气泡层,引起约 0.20 V 的电压降<sup>[1]</sup>。气泡层通常会覆盖 50% 的阳极表面,而有时气泡会覆盖整个阳极表面,带来更高的电压降。为避免气体与金属(Al)的副反应,必须保持较大的极距,这也意味着额外的电压降。

薛济来和 Oye<sup>[2]</sup>首次将超声波引入铝电解过程,证实了超声波对电解过程中阳极气泡的作用。铝电解是在高温、腐蚀性氛围中发生的,实验条件的苛刻使得研究超声对电解气泡的作用比较困难,因此,在研究超声波对铝电解阳极气泡的作用之前,首先选取合适体系进行水模型试验,以模拟研究超声波对铝电解气泡的作用,直接观察超声波对气泡成长的影响,进而将结果扩展到可能的高温应用中。

## 2 实验原理与测试方法

所用实验装置如图 1 所示。反应容器采用方形玻璃容器,以便观察和拍照。电解体系中,阴极采用高纯石墨,阳极采用 Cu 丝,参比电极采用饱和甘汞电极(SCE)。氯化钠水溶液的浓度为 10 wt %。

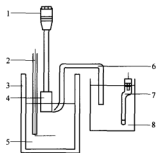


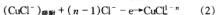
图 1 NaCl 水溶液电解装置图

1—超声换能器;2—阳极 Cu 丝;3—方形玻璃容器;  
4—阴极(高纯石墨);5—NaCl 水溶液;6—盐桥;  
7—饱和甘汞电极(SCE);8—饱和 KCl 溶液

电化学仪器为 IM6ex 电化学综合测试仪(德国 ZAHNER), 电化学分析方法采用循环伏安法和恒电流计时电位法<sup>[3]</sup>。

### 3 结果与讨论

根据 S. L. Marchiano<sup>[4]</sup>、舒余德<sup>[5]</sup>等人的研究, 在本文采用的电解体系中, 电极上将发生如下反应:



本文主要研究阴极过程, 根据计算可得阴极标准电极电位  $\varphi^0$  为  $-0.809 \text{ V}$ 。采用循环伏安法对其进行研究, 扫描速度为  $0.005 \text{ V/s}$ , 所得结果如图 2 所示。可以看出, 曲线在  $-1.3 \text{ V}$  附近发生显著变化, 表明开始有阴极反应发生。通过分析可以知道, 这与阴极反应的  $\varphi^0$  值有一定差别, 应该是由该反应在石墨电极表面的过电位和其他电阻性电压降等原因造成的。加入超声波后, 没有影响转变点的位置, 且在转变点之前曲线与不加超声波时基本重合; 在转变点之后, 相同电压下的电流值变大, 这应该是超声波的加入去除了电极

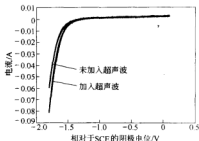


图2 10% NaCl水溶液的循环伏安曲线

表面的气泡, 从而消除了由其引起的电阻性电压降造成的。

为研究超声波对该电解过程的影响, 待电解过程进入稳态后, 交替进行施加超声和停止超声的实验。图3可以看出, 引入超声波降低了阴极电压, 且电流密度越大, 阴极电压降低得越多。更进一步的分析还发现, 阴极电压的降低并不是在超声波加到阴极的一瞬间完成的, 而是经历了一定的过渡期间。电解过程中阴极气泡聚集在阴极表面, 形成了一层气膜及相应的电压降。当在阴极引入超声波后, 超声波迫使聚集在阴极表面的气泡加速离开阴极表面, 阴极电压即随着气泡离开而降低。

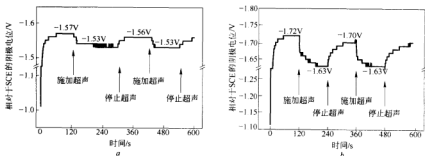


图3 不同电流密度下 NaCl 水溶液电解的计时电压曲线

a— $CD = 10 \text{ mA/cm}^2$ ; b— $CD = 15 \text{ mA/cm}^2$

图4为电解过程中拍摄的阴极底表面的照片。其中, 图4a为电解初期阴极表面刚刚聚集微小气泡时的照片; 图4b、c为气泡合并和长大过程的照片; 而图4d为加入超声波后阴极表面气泡被排除的照片。一般认为, 电解气泡的形成都经历了产生、合并和长大、脱离几个过程<sup>[6,7]</sup>, 图4中所观察到的现象与此理论一致, 且加入超声波促进了气泡脱离过程。

然而在实验中观察到, 在电流密度为  $20 \text{ mA/cm}^2$  时, 气泡尺寸较大, 此时加入超声波未能去除阴极底面气泡, 对阴极电压也基本没有影响。

由上述实验现象可以推断, 超声波的作用可能只对一定尺寸的气泡产生效果, 其中机理仍有待于进一步深入研究。

### 4 结论

(1) 对于本文采用的电解体系, 电流密度越大, 聚集在阴极表面上的气泡越大, 气膜电压降越高;

(2) 在电解过程中加入超声波, 可以排除阴极表面的气泡, 并降低阴极气膜电压降, 从而提供了在电解过程中节省电能消耗的技术可能性。

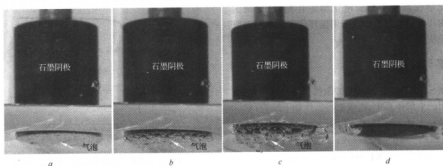


图4 电解过程中拍摄的阴极底面照片( $CD = 10 \text{ mA/cm}^2$ )

### 参考文献

1. Haupin W E. A scanning reference electrode for voltage contours in aluminum cells. *Journal of Metals*, 1971, (23):46~49
2. Xue J, Oye H A. Bubble behaviour cell voltage oscillation during aluminium electrolysis and the effects of sound and ultrasound. *Light Metals*, 1995:265~271
3. 藤崎昭, 相澤益男, 井上徹. 电化学测试方法. 北京: 北京大学出版社, 1995:63~74
4. Marchiano S L, Elsner C I, Arvia A J. The anodic formation and cathodic reduction of cuprous oxide films on copper in sodium hydroxide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1980, (10):365~377
5. 舒余德, 梦爱东. 碱性  $\text{NaCl}$  溶液中铜阳极生成  $\text{Cu}_2\text{O}$  的机理. *有色金属*, 1996, 48(4):58~62
6. Fortin S, Gerhardt M, Gesing A J. Physical modelling of bubble behaviour and gas release from aluminium reduction cell anodes. *Light Metals*, 1990:721~741
7. Chesonis D C, La Camera A F. The influences of gas-driven circulation on aluminium distribution and interface motion in a Hall-Heroult cell. *Light Metals*, 1990:211~220

# 数据挖掘在提高钒铁合金生产中 钒回收率的应用

宋宝平 薛济来

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

铁 军 李幼军 王若宾

(北方工业大学现场总线及自动化北京市重点实验室)

**摘 要:** 高钒铁由于其较佳的使用性能,在炼钢中得到广泛应用。目前主要采用铝热法生产。本文以国内某企业近几年的生产数据为研究对象,建立了在线分析(OLAP)系统,并在此基础上利用 SQL Server 2005 提供的决策树算法建立模型,找出了对技术经济指标影响较大的参数,并用于指导生产。

**关键词:** 数据挖掘 高钒铁 铝热法 决策树 工艺优化

## Improvement of the Recovery Rate of Vanadium in the Process of Ferrovanadium Production by Data Mining Method

Song Baoping Xue Jilai

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

Tie Jun Li Youjun Wang Ruobin

(Key Laboratory of Beijing for Field Bus Technology and Automation, North-China University of Technology)

**Abstract:** Ferrovanadium has been used more and more widely in the process of steel making. Nowadays, the main method for industrial production of ferrovanadium is the electro-aluminothermic process. The paper demonstrates an online analytical processing (OLAP) system that takes the production data of domestic ferrovanadium industry in recent years. The effects of various processing parameter were investigated using data mining method and decision trees approach, which was performed on SQL Server 2005. The information obtained can be used to improve the electro-aluminothermic process for better recovery rate of vanadium.

**Keywords:** data mining ferrovanadium electro-aluminothermic process decision trees optimization technique

## 1 引言

目前,世界上生产的钒 90% 用于钢铁冶金及相关领域<sup>[1]</sup>。西方工业发达国家基本上不用中低钒铁,绝大部分都使用高品位、低杂质的高钒铁。我国的高钒铁市场份额也越来越大,大有取代中低钒铁的趋势<sup>[2]</sup>。铝热法是当前生产高钒铁的主要方法<sup>[3]</sup>,它具有流程短、产品质量高、杂质含量低、可生产高品位钒铁的优点。

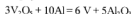
在计算机自动化控制技术应用到生产过程中后,数据库中实时记录的大量生产实际数据,为数据挖掘提供了丰富的数据支持。数据挖掘<sup>[4~6]</sup>译自英文“Data Mining”,基本意思是通过仔细分析大量数据来揭示有意义的新关系、趋势和模式的过程<sup>[7,8]</sup>。在线分析

处理(OLAP)和决策树是最常用的数据挖掘方法。

本文以国内某企业近年来的生产数据为研究对象,对铝热法冶炼高钒铁过程中产生的大量实际生产数据进行分析,建立了一个在线分析(OLAP)系统,并在此基础上使用 MS SQL Server 2005 提供的决策树算法建立模型,找出对技术经济指标影响较大的参数,以便指导生产。

## 2 影响钒铁合金钒回收率的几项重要参数

铝热还原  $V_2O_5$  的主要反应为<sup>[1]</sup>:



$$\Delta H_{2981(A)}^\circ = -368.36 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\Delta G_{(Al)}^{\circ} = -681180 + 112.773 T \text{ (J/mol)}$$

在反应温度范围内,  $\Delta G^{\circ}$  为负值, 反应向右进行。实际上该反应是爆炸性的(在绝热情况下, 反应温度可以达到 3000℃ 左右), 必须控制反应速度, 在实际生产中一般通过配入含钒富料和特定熔剂降低单位物料发热量, 使反应平稳进行。

高钒铁冶炼中最重要的技术经济指标是钒的回收率, 根据文献[9-12], 我们可以得知影响钒回收率的因素很多, 如各种原料的化学成分和粒度、五氧化二钒中的高价钒含量、配铝系数等, 但其中较多因素难以实时监控测定。在此, 我们从数据库中采集了几项主要影响参数: 配铝系数、单位炉料发热量、石灰的加入量和喷吹铝粉的量等。

### 3 在线分析(OLAP)系统

该系统基于 B/S 结构, 针对数据库中的生产冶炼

工艺数据进行在线分析, 及时找出企业生产过程中的规律、变化趋势和存在问题, 指导完善生产工艺。

#### 3.1 系统环境配置

所建立的数据分析系统由企业内部网上的数据库服务器、Web 服务器和客户端构成, 数据库服务器和 Web 服务器的操作系统为 Windows 2003 Server, 数据库管理系统为 SQL Server 2005, 由 IIS6.0 提供 Web 服务, 开发工具为 Visual Studio 2005。

客户端为 MS Windows 操作系统自带的 IE 浏览器, 要求 5.0 以上版本。

#### 3.2 系统功能简介

登陆进入在线分析系统后, 就可以使用数据透视表和图表对数据进行在线分析和数据挖掘分析。系统分析页面布局如图 1 所示。

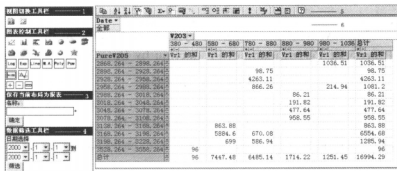


图 1 数据分析页面布局

1—视图切换工具栏; 2—图表控制工具栏; 3—保存当前布局为报表; 4—数据筛选工具栏;  
5—Microsoft Office PivotTable 工具栏; 6—数据区域

### 4 数据挖掘分析

首先以热力学为基础对数据进行清理, 把空缺和不合理的数据删除。然后运用 SQL Server 2005 提供的决策树算法建立模型, 得到对钒回收率影响较大的参数。

根据公司实际情况, 我们采用三个公式来对钒回收率( $V_r$ )进行计算, 鉴于这三个公式得出的钒回收率的规律相似, 下面我们都以  $V_{r1}$  为例, 得到的相关性网络图和决策树浏览图分别如图 2 和图 3 所示。

从图 2 中我们可以看出, 通过拖动左边的滑块到最强链接, 可以得到与  $V_{r1}$  相关性最强的参数是  $X_{ifen}$  (细粉加入量), 向上拖动滑块, 可知相关性排名第二、第三的参数是  $Al F Pe$  (铝粉喷吹量),  $CaO$  (石灰加入量)。图 3 给出了  $V_{r1}$  的决策树模型浏览图, 对模型分析后得出以下结论, 在全部 733 条数据中所占数据比

例最大为 82.81% 的节点, 该点的限制条件为  $250 \text{ kg} \leq X_{ifen} \leq 400 \text{ kg}$  或者  $X_{ifen} \geq 450 \text{ kg}$ , 此节点的预测公式为  $V_{r1} = 95.617 + 0.006 \times (\text{Pure Al F} - 220.315)$ , 其中 Pure Al F 为加入的纯铝粉量。

### 5 讨论

使用在线分析(OLAP)系统可以很方便并且直观地通过各种分析图表得到企业生产和管理过程中的规律、变化趋势和存在问题, 指导完善生产过程和经营过程。

由于数据挖掘处理的是工业条件下的生产实际数据, 它能反映出工艺条件、设备条件等其他实际因素的影响, 从决策树模型浏览图中我们可以直观地看出应该把参数控制在什么范围内。例如, 当  $250 \text{ kg} \leq X_{ifen} \leq 400 \text{ kg}$  或者  $X_{ifen} \geq 450 \text{ kg}$  时, 其数据量为 607 条, 占总数据量的 82.81%, 细粉是生产回收的粉状铁合金



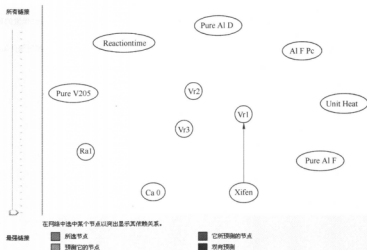


图2 钒回收率与其他参数的相关性网络图(最强链接)

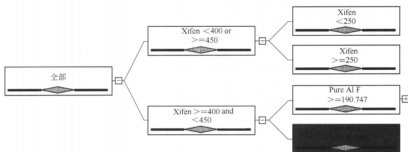


图3 钒回收率(Vr1)的决策树浏览图

金,将其加入下一炉重新冶炼回收钒元素,加入量的多少直接影响到钒的回收率。

研究表明,与钒回收率较为密切相关的参数是细粉加入量、铝粉的喷吹量和石灰加入量,因此我们在实际生产中要适当调整这几项参数,来提高钒的回收率。

数据挖掘方法考虑了各种实际因素的影响,能够得出直接指导生产过程的结论,这是基于理想条件下的热力学研究难以达到的。另外,数据挖掘方法可以减少大量的探索实验,节省大量的人力、物力和财力,对于一些难以实现的实验室研究如铝热还原过程等更为有效,具有广泛的应用前景。

## 6 结论

利用决策树方法对铝热法冶炼高钒铁的生产数据进行处理,发现对钒回收率影响最大的因素是细粉加入量。当  $250 \text{ kg} \leq \text{Xifen} \leq 400 \text{ kg}$  或者  $\text{Xifen} \geq 450 \text{ kg}$

时,数据量占总的数据的 82.81%,此时根据模型得出 Vr1 的预测公式为  $\text{Vr1} = 95.617 + 0.006 \times (\text{Pure Al F} - 220.315)$ 。

在线分析系统(OLAP)和数据挖掘方法可以帮助我们找到数据库中海量数据中的各种规律,从而获取优化的工艺参数,达到降低成本、提高质量的目的。

## 参考文献

- 1 廖世明,柏谈论. 国外钒冶金. 北京:冶金工业出版社,1985
- 2 李春德. 铁合金冶金学. 北京:冶金工业出版社,1991
- 3 黄道鑫. 提钒炼钢. 北京:冶金工业出版社,2000:84~87
- 4 KDD-89. UCAI-89 Workshop on Knowledge Discovery in Databases. Detroit MI, USA, August 20, 1989
- 5 王光宏,蒋平. 数据挖掘综述. 同济大学学报自然科学版,2004,32(2):246~252
- 6 Lee S J, Siau K. A review of data mining techniques. J. Industrial Management and Data Systems, 2001, 101(1~2):41~46
- 7 牛自强. 数据挖掘技术综述. 安阳大学学报,2004,(2):43~45

- 8 曹放. 宝钢“挖出”国际竞争力. 电子商务, 2004, 5(7): 42~43
- 9 殷志双. 喷吹铝粉冶炼高钒铁的试验. 铁合金, 1997, (6): 30~32
- 10 朱胜友. 电铝热法冶炼高钒铁的研究. 钢铁钒钛, 1993, 14 (1): 37~39
- 11 殷志双. 影响铝热法 FeV80 和金铝含量的因素浅探. 铁合金, 1998, (5): 11~14
- 12 汪良文. 原料粒度对铝热法生产高钒铁的影响. 铁合金, 1999, 5: 19~22

# 碳电极在熔融氟化锂中的阳极过程

王祥生 王桂华 朱鸿民

(北京科技大学)

**摘要:** 采用循环伏安法(CV)测试了碳电极在熔融 LiF 中的阳极过程,以及温度对阳极过程的影响。在循环伏安曲线上可以观察到三个峰。温度对第一个峰(3.9 V),即阳离子放电的影响不明显,但后两个峰随着温度的升高显著降低,表明阳极效应生成的膜在高温下更稳定,更难破坏。

**关键词:** 氟化物 阳极过程 碳电极

## Study of Anodic Process on Carbon Electrodes in Molten Lithium Fluorides

Wang Xiangsheng Wang Guihua Zhu Hongmin

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** The anodic process of carbon electrode in the molten LiF was studied by cyclic voltammetry(CV), and the influence of temperature on the electrode behavior was also studied. Three peaks were observed on the cyclic voltammograms. The first peak which corresponds to the discharge of oxide ion on the electrode, almost stay in same shape in all the temperature range. The second and third peaks, change dramatically with change of temperature. As temperature increase, the second peak and the third peak dropped obviously. It was speculated that the formation of resistant film during the anode effect was more steady, and more difficult to be destroyed at the higher temperatures.

**Keywords:** fluorides anode process carbon electrode

## 1 引言

很多金属或合金都是以氟化物、氟氧化物为电解质体系,以碳电极作为阳极电解制取。这些体系虽然阳离子各不相同,但是却具有相同的阴离子:  $F^-$  和  $O^{2-}$ ,且多是以碳电极作为阳极,因此,这些体系中的阳极反应相似:



在氟化物及氟氧化物体系中,会发生一种正常电流不能通过的异常现象,即阳极效应。工业上阳极效应发生时,会引起槽电压突然升高,导致能耗增加,并使得个别电解槽过热,增加原材料的消耗,影响正常的生产率<sup>[1]</sup>,同时会生成大量有很高温室效应的氟碳化物(PFC)气体,所引起的环境问题日益突出<sup>[2,3]</sup>。

对于阳极效应的发生原因以及阳极效应发生时的反应机理研究很多,目前研究比较多的是认为在阳极效应的时候生成了某种绝缘的膜,该膜阻碍了正常的电极过程<sup>[4-6]</sup>。为了进一步探求阳极效应的机理,本实验从多种条件出发,对阳极效应的发生及反应做了进一步研究。

## 2 实验

本实验所用的主要设备有高温真空电阻炉、控温仪(日本 CHINO, SR92)、热电偶(Pt-13% Rh)、恒电位仪(美国 Princeton Research Center 制造, Model 263A, 采用配套的 Powersuite 和 Powerpulse 软件包)、石墨坩埚等。所用试剂为纯 LiF,使用前置于 150℃ 烘箱中 24 h 烘干,放入石墨坩埚中,在高温真空电阻炉 850℃ 脱水预焙处理。测试时所用盐为预焙好的盐,在高温电阻炉内进行,测试气氛为真空或惰性氮气气氛。

测试采用三电极体系。工作电极为直径 3 mm 和 6 mm 的石墨棒,辅助电极为石墨坩埚,参比电极为直径 6 mm 高纯石墨棒并通过相对金属锂的析出进行标定。

主要采用的测试手段包括循环伏安法(CV)和阶跃电流法。

## 3 结果与讨论

### 3.1 石墨参比电极的标定

石墨作为参比电极,电势会发生漂移,因此每次实

验时要对当前的石墨参比电极做标定,通常是转化为较为稳定的离子电极电势。本实验采用的方法为电流阶跃法,将石墨参比电极转化为相对于  $\text{Li}^+/\text{Li}$  电极电势。电流阶跃法如图 1 所示。该体系为 1173 K 的纯  $\text{LiF}$  体系,采用的三电极体系分别为:  $\phi 1 \text{ mm}$  钨丝工作电极,  $\phi 6 \text{ mm}$  高纯石墨棒作为参比电极,石墨坩埚作为辅助电极。图中虚线表示阶跃电流,实线为对应的电极电势。图中箭头处,电流为零时的电极电势即为  $\text{Li}^+/\text{Li}$  相对于石墨电极的电极电势。图中,  $\text{Li}^+/\text{Li}$  相对于石墨参比电极电势为  $-1.55 \text{ V}$ , 则该石墨参比电极相对于  $\text{Li}^+/\text{Li}$  的电势为  $1.55 \text{ V}$ 。以该电势作为本次实验的参比电势。

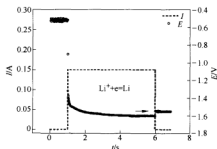


图 1 电流阶跃法标定参比电极

### 3.2 阳极循环伏安图

图 2 为 1223 K 时石墨电极的循环伏安扫描。可以观察到有 3 个峰,第一个峰出现在  $3.9 \text{ V}$  左右的位置,第二个峰出现在  $7.0 \text{ V}$  左右的位置,第三个峰则出现在  $9.0 \text{ V}$  以后。电势超过  $2.0 \text{ V}$  的时候,有阳极电流产生,到达  $3.9 \text{ V}$  左右,电流迅速减小,对应着阳极效应的发生,此第一个峰对应着  $\text{O}^{2-}$  的放电。当电势超过  $5.5 \text{ V}$  后,阳极电流重新出现,并在  $7.0 \text{ V}$  形成第二个峰;然后第二个峰下降一段后,又继续上升,进而形成第三个阳极峰。第二和第三个峰则对应着  $\text{F}^-$  的

放电。根据表面形成“膜”的说法<sup>[4-6]</sup>,在  $3.9 \text{ V}$  阳极效应发生时,在电极的表面形成了一层绝缘的即时膜。该膜依赖于给定电势,只有当外界电势存在时,该膜才存在,当电势超过  $5.5 \text{ V}$  以后,该膜又被破坏,阳极电流能够重新通过。可见,在较低温度下碳阳极在高电势下有可能再次发生放电。

### 3.3 温度对阳极过程的影响

实验中选择了四个不同温度 (1173 K、1223 K、1273 K、1323 K),对  $\text{LiF}$  体系做了循环伏安测试。扫描结果如图 3 所示。左图为正向扫描,右图为反向扫描。随着体系温度的升高,可以观察到第一个峰的峰值逐渐加大,而第二个峰和第三个峰则快速回落。

随着温度的升高,电极表面生成  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的反应能够更快地进行,表现为第一个峰随着温度的升高而逐渐增大,但变化并不明显。当电势到达  $3.9 \text{ V}$  时,阳极效应迅速发生,形成了阻碍正常电极过程的绝缘膜。阳极效应的发生电势不随着温度改变。在高电势下,该膜的稳定性受温度影响很大,温度越高,该膜就越稳定,越不容易被破坏。由图 3 可以看到,第二个峰和第三个峰随着温度的升高而明显下降,直到接近于零。

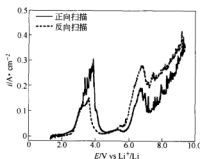


图 2 1223 K 时  $\text{LiF}$  体系的循环伏安扫描图  
( $v = 200 \text{ mV/s}$ )

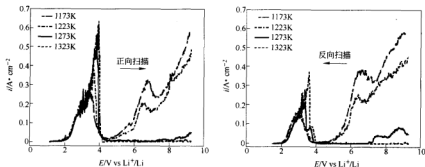


图 3 石墨电极在  $\text{LiF}$  体系中不同温度下的 CV 图  
( $v = 200 \text{ mV/s}$ )

#### 4 结论

(1) 熔融氟化锂体系的阳极过程可以观察到三个峰,第一个峰在 3.9 V,对应着阳极效应的发生,第二个峰在 7.0 V,第三个峰在 9.0 V 以后;

(2) 随着温度的升高,第一个峰变化不大,阳极效应的发生电势保持不变;第二和第三个峰明显降低,表明阳极效应生成的膜在高温下更稳定,更难被破坏。

#### 参考文献

- 1 格里奥特海姆 K, 等著. 铝电解技术. 邱竹贤, 等译. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 67~68
- 2 Radiative Forcing of Climate Change: Summary for Policymakers. The 1994 Report of the Scientific Assessment Working Group of the

Intergovernmental Panel on Climate Change(IPCC), World Meteorological Organization, and the United Nations Environment Program

- 3 Zhu Hongmin, Donald R Sadoway. An electroanalytical study of electrode reactions on carbon anodes during electrolytic production of aluminum. *Light Metals*, Peterson R D, ed, 2000; 257~263
- 4 Bai L, Conway B E. Electrochemistry of anodic fluorine gas evolution at carbon electrodes: part III characterization of activated carbon anodes following onset of the 'anode effect'. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990, 20: 925~931
- 5 Zhu Hongmin, Donald R Sadoway. The electrode kinetics of perfluorocarbon(PFC) generation. *Light Metals*, 1999; 241~246
- 6 Zhu Hongmin, Donald R Sadoway. Towards elimination of anode effect and PFC emissions via current shunting. *Light Metals*, 2001; 303~306

# 碳热还原制备 $\text{TiC}_x\text{O}_y$ 导电固溶体

胡晓童 焦树强 朱鸿民

(北京科技大学)

**摘 要:** 以石墨为还原剂,按照反应式  $2\text{TiO}_2 + 4\text{C} \rightarrow \text{Ti}_2\text{CO} + 3\text{CO}$  的化学计量配比与  $\text{TiO}_2$  粉末混合制样,在  $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$  的高温条件下对  $\text{TiO}_2$  进行真空热处理。X 射线衍射分析、化学元素分析及导电性能测试结果表明,反应产物为类似  $\text{TiC}$  晶格结构、导电性良好的  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  ( $x \approx 0.5, y \approx 0.5$ ) 固溶体。

**关键词:**  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  固溶体 碳热还原 导电性

## Preparation of Conductive $\text{TiC}_x\text{O}_y$ Solid Solution through Thermo-reduction of $\text{TiO}_2$ by Carbon

Hu Xiaotong Jiao Shuqiang Zhu Hongmin

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** In this paper, thermo-reduction of  $\text{TiO}_2$  was performed using graphite as reductant in the temperature range of  $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$  under a vacuum condition. The reaction was controlled as the following reaction:  $2\text{TiO}_2 + 4\text{C} \rightarrow \text{Ti}_2\text{CO} + 3\text{CO}$ . The structures of the products obtained were characterized by X-ray diffraction.  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  solid solution with similar structure as  $\text{TiC}$  can be prepared when the temperature is higher than  $1400^\circ\text{C}$ . The electronic resistance of products decreased greatly. Results of chemical analysis indicated that the titanium, carbon and oxygen element contents in the solid solution corresponded to a molecular formula of  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  ( $x \approx 0.5, y \approx 0.5$ ).

**Keywords:** titanium oxycarbide solid solution thermo-reduction resistance

## 1 引言

金属钛具有优异的物理化学性能,但目前钛的工业生产工艺成本能耗高,导致其价格昂贵。近年来,各国冶金科学家从多方位出发,力图寻求生产成本低、产物品质高、生产工艺连续化的钛冶炼工艺。其中,由朱鸿民等提出的 USTB 钛冶炼工艺<sup>[1,2]</sup>用碳掺杂钛氧化物作为钛源,在熔盐中电解沉积出含氧量低的金属钛,同时可通过定时补给阳极实现连续电解。该工艺提出一种新型可溶性阳极材料  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  的制备方法。 $\text{TiC}_x\text{O}_y$  一般被假想为  $\text{TiC}$  制备过程中的中间产物,即认为  $\text{TiO}_2$  碳热还原过程经历以下几个阶段<sup>[3~11]</sup>:首先形成 Magnéli 氧化物,由于 Magnéli 氧化物易于和碳进一步反应,生成固溶体  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ ,再由  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  被还原得到  $\text{TiC}$ 。美国学者 E. Wainer 以摩尔比为 1:1 的  $\text{TiC}$  和  $\text{TiO}$  为原料,在  $2100^\circ\text{C}$  条件下热处理制备了  $\text{TiC} \cdot \text{TiO}$  固溶体<sup>[12]</sup>,但对该过程所形成的  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  固溶体结构及性能并未进行探讨。本文的工作是以满足 USTB 钛电解工艺可溶性阳极使用要求为前提,采用  $\text{TiO}_2$  作为原料,按设计反应:



用石墨对其进行热还原,并对所得产物的相关性进行研究测试。

## 2 实验

本实验以二氧化钛粉末(分析纯,金红石型、锐钛矿型)和石墨粉(纯度 99wt%)作为原料,按照摩尔比为 1:2 配比称样,用球磨机球磨混合后,在  $1000 \text{ kg/cm}^2$  的压力下,压制成直径为 20 mm、高约 10 mm 的柱状块体。将所制试样置于自制电阻炉进行脱水预处理,升温至  $300^\circ\text{C}$  并恒温一定时间,除去黏结剂及带人的水分。采用硅钼棒高温烧结炉对脱水后试样进行热处理,以一定的升温速率将温度升至实验预定值,恒温 5 h 后缓慢降到室温。整个实验过程是在小于 100 Pa 的真空密闭体系中进行的。

采用 X 射线衍射分析判断反应产物的物相组成和晶格结构。通过化学元素分析确定产物中各元素的化学计量比。根据式(1)反应前后的重量差衡量该反应的反应率,判断不同温度对热处理反应程度的影响。并使用直线型四探针电阻率测试仪对反应产物进行导

电性能测试。

### 3 结果与讨论

表 1 和图 1 分别示出了不同温度下所得产物的结构及物相组成。在 1000~1100℃ 时,反应处于  $\text{TiO}_2$  较低价态的 Magnéli 氧化物转变的过程。当热处理的温度条件控制在 1200℃ 以上时,反应产物物相中,存在大量的 Magnéli 氧化物  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  及少量未反应的  $\text{TiO}_2$  和石墨。将热处理温度升至 1300℃,产物中有明显的类  $\text{TiC}$  或  $\beta\text{-TiO}$  结构的物质出现,并有少量  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  残存。表明该温度下 Magnéli 氧化物中的  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  与残余碳发生了进一步的反应:



表 1 不同温度条件下热处理产物的物相组成

T/℃	1000	1100	1200	1300	1400
物相组成	C, $\text{TiO}_2$	C, $\text{TiO}_2$	C, $\text{TiO}_2$ , $\text{Ti}_3\text{O}_5$	C, $\text{TiC}_x\text{O}_y$ , $\text{Ti}_3\text{O}_5$	$\text{TiC}_x\text{O}_y$ ( $x \approx 0.5, y \approx 0.5$ )

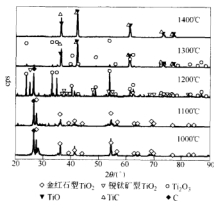


图 1 不同温度条件下热处理所得产物的 XRD 图谱

当反应温度控制在 1400℃ 反应时, XRD 结果表明产物为  $\text{TiC}_x\text{TiO}_y$  固溶体相, 已基本无其他杂质相。通过化学元素分析得出物相中的钛、碳、氧元素摩尔比为 1:0.516:0.523。

图 2 为 1400℃ 热处理反应产物的 XRD 图谱, 由图可知, 该  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  ( $x \approx 0.5, y \approx 0.5$ ) 固溶体的强衍射峰位置与  $\text{TiC}$  和  $\beta\text{-TiO}$  极为接近, 并更加靠近于  $\beta\text{-TiO}$  的衍射峰。

根据上述实验结果可以确定, 以  $\text{TiO}_2$  为原料采用石墨为之热还原, 在一定的温度和压力条件下可制备出  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  ( $x \approx 0.5, y \approx 0.5$ ) 固溶体。

表 2 为各温度条件下碳热还原  $\text{TiO}_2$  反应的反应率及产物电阻率。由表 2 实验结果得到反应的反应率及产物电阻率随时间的变化关系, 如图 3 所示。

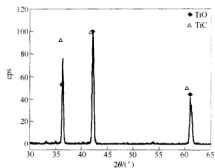


图 2 1400℃ 热处理所得产物的 XRD 图谱

表 2 碳热还原  $\text{TiO}_2$  反应的反应率及产物电阻率

T/℃	热处理前	1000	1100	1200	1300	1400
反应率 $\eta$ /%		17.76	28.96	31.50	95.83	97.01
电阻率 $\rho$ / $\Omega \cdot \text{cm}$	$5.01 \times 10^{-1}$	$3.02 \times 10^{-1}$	$7.82 \times 10^{-2}$	$7.24 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-2}$	$5.80 \times 10^{-3}$

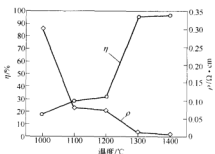


图 3 反应的反应率及产物电阻率随温度的变化关系图

反应温度为 1000℃ 时, 反应率为 18%, 产物相在 XRD 分析上没有明显变化, 反应产物块体的电阻率的变化都趋于平缓, 该温度区间 Magnéli 氧化物出现。随着温度进一步升至 1300℃, 反应率明显增大, 已达到 90% 以上, 该阶段随着反应温度的升高, 本身电阻率较高 ( $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ , 20℃) 的二氧化钛及其他中间价态氧化物的逐渐减少, 以及  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  固溶体相的不断生成, 电阻率逐渐降低。在元素钛的化合物中,  $\text{TiO}$  及  $\text{TiC}$  两种化合物具有金属性质, 导电性能良好, 因此, 与  $\text{TiO}$  及  $\text{TiC}$  晶格结构极为相似的  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  固溶体相的增多, 使得试样块体的导电性能提高。在 1400℃ 热处理温度下已基本获得单一的  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  固溶体相, 获得的产物块体电阻率减小至  $5.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 相比反应前试样  $5.01 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  降低了 2 个数量级, 体现了优异的导电性能。

## 4 结论

通过碳热还原法在反应体系真空度小于 100 Pa, 热处理温度为 1400℃ 的反应条件下, 用石墨还原二氧化钛成功制备出  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  固溶体。XRD 及化学元素分析、电阻率测试结果表明, 用上述方法时能够制备得到  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  ( $x \approx 0.5, y \approx 0.5$ ) 固溶体, 且该固溶体导电性能良好。该固溶体可作为 USTB 钛冶炼工艺的阳极材料使用。

## 参考文献

- 1 Jiao Shuqiang, Zhu Hongmin. Novel metallurgical process for titanium production. *Journal of Materials Research*, 2006, 20(9): 2712~2715
- 2 Jiao Shuqiang, Hu Xiaotang, Zhu Hongmin. Titanium electrolysis using  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  anode prepared through carbothermic reduction of titanium dioxide. In: *Proceedings of 7th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, Toulouse France, 2005: 867~869
- 3 Maitre A, Tetard D, Lefort P. Role of some technological parameters during carburizing titanium dioxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 15~22
- 4 Etude C, Gerdanian P. Etude thermodynamique des oxydes  $\text{TiO}_2-x$  à 1050℃. *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, 14: 66~77
- 5 Afir A, Achour M, Saoula N. X-ray diffraction study of Ti-C-O system at high temperature and in continuous vacuum. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 288: 124~140
- 6 White G V, Mackenzie K J D, Brown I W M, et al. Carbothermal synthesis of titanium nitride, part 1, the raw materials. *Journal of Materials Science*, 1992, 27: 4287~4293
- 7 White G V, Mackenzie K J D, Brown I W M, et al. Carbothermal synthesis of titanium nitride, part 2, the reaction sequence. *Journal of Materials Science*, 1992, 27: 4294~4299
- 8 White G V, Mackenzie K J D, Brown I W M, et al. Carbothermal synthesis of titanium nitride, part 3 kinetics and mechanism. *Journal of Materials Science*, 1992, 27: 4300~4304
- 9 Shannon R D, Pask J A. Kinetics of the Anatase-Rutile transformation. *Journal of The American Ceramic Society*, 1965, 48: 391~398
- 10 Afir A, Achour M, Pailoux A. Etude de la Réduction carbothermique du dioxyde de titane par diffraction X à haute température sous pression contrôlée. *Journal of Alloy Compounds*, 1994, 210: 201~208
- 11 Tristant P, Lefort P. Approche cinétique de la réduction carbothermique du dioxyde de titane. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 196: 137~144
- 12 Wainer E. Cell feed material for the production of titanium. US Patent 2868703, 1959



# 钢铁工业现状分析及实现生态化转向措施探讨

李素芹 苍大强

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘要:** 针对钢铁工业现状和存在的问题, 提出钢铁工业的发展必须走新型工业化道路, 依工业生态学的思想, 构建和谐的复合人工生态系统, 实现钢铁工业生态化转向, 同时提出了实现钢铁工业生态化的措施及建议。

**关键词:** 钢铁工业 可持续发展 清洁生产 循环经济 工业生态化

## Discussion on the Status and Measures for Steel Industry Ecolization

Li Suqin Cang Daqiang

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** Based on the status and problems of steel industry, some new measures and suggestions according to an idea of ecological principle, construction of SENCE (Social-economic-natural compound ecosystem) and realization of eco-industrialization were put forward.

**Keywords:** steel industry sustainable development cleaner production circular economy eco-industrialization

## 1 引言

工业化进程的加快, 国民经济的稳步快速增长, 为钢铁工业提供了良好的机遇及外部条件, 但同时不容忽视, 伴随而出的原燃料、电力、运输及生态环境等问题越来越突出。和发达国家相比, 中国工业化起步时间晚, 起点低, 又面临赶超发达国家的繁重任务, 往往以资本高投入支持经济高速增长, 以资源高消费、环境高代价换取经济繁荣, 重视近利、失之远谋, 重视经济、忽视生态, 短期性经济行为为中国生态环境带来长期性、积累性后果<sup>[1]</sup>。钢铁工业要发展, 必须走可持续发展的道路, 逐步实现钢铁工业的生态化转向。

## 2 钢铁工业生态化进程<sup>[2~4]</sup>

### 2.1 由一级向三级生态系统的转化

从工业生态学的观点来看, 钢铁工业系统是一个由社会、经济、环境三个子系统复合而成的复合生态系统。其特点如下:

- (1) 人工的开放式的复合生态系统;
- (2) 有经济的投入和经济效益的产生;
- (3) 能源资源耗量大, 物质循环、转化快;
- (4) 兼社会、自然属性两方面的特征;
- (5) 需要制度的保障。

同其他复合生态系统一样, 钢铁工业生态系统的发展经历了一级生态系统(末端治理的思想, 以谋求最大利润为目的, 忽视资源消耗、对污染物先排后治)、二级生态系统(过程控制思想。主要关注产品生产过程的污染物处理, 而未考虑产品使用、用后回收处理等其他环节), 并逐渐向三级生态系统(产品系统管理。包括原材料开采、产品制造、产品使用和产品用后处理等全过程管理)发展。其生态化进程如图1所示。

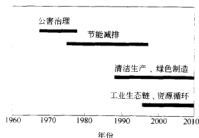


图1 钢铁工业生态化进程

进入20世纪90年代以来, 清洁生产、绿色制造以及工业生态的循环链接技术逐渐发挥优势, 走循环经济的发展道路, 实现钢铁工业的可持续发展提到议事日程, 整个的系统物质和能源、产品和副产品加入大的循环中, 以实现资源利用“最大化”, 污染物排放“最小化”为目标, 为

实现钢铁工业生态化及可持续发展奠定了基础。

## 2.2 取得的成果<sup>[5-7]</sup>

### 2.2.1 发展态势良好

近年来,我国钢铁企业发展势头良好,钢产量呈现持续增长趋势。钢产量2003年2.2亿t,2004年升至2.8亿t,到2005年粗钢产量3.52亿t,2006年4.2亿

t,稳居世界第一,成为世界产钢大国,如图2所示。全行业实现高速发展,在结构调整、品种质量、降低消耗、提高经济效益、节约能源和资源、减少排放、走新型工业化道路、可持续发展等多方面取得了可喜成绩。实现了由净进口国向净出口国的第一次历史性转变,生产与消费基本达到平衡,钢铁工业正在逐步实现由大变强的转变,发展态势良好。

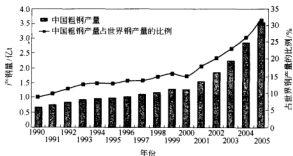


图2 近年来中国钢产量变化趋势

### 2.2.2 实现了钢铁制造功能的演变

钢铁工业同时具有了以下3种功能:

(1) 钢铁产品制造功能:尽力将原料和能源转化为质量好、成本低、排放少且能够满足用户不断变化要求的钢材;

(2) 能源转换功能:钢铁生产过程也是能源转换过程,充分利用一次和二次能源;

(3) 消纳功能:具有了大宗社会废弃物消纳功能,如废钢、大宗塑料等。

### 2.2.3 部分生态环保指标变好

能耗降低:万元GDP能耗由1990年的2.89 t/万元(ce)下降到2005年的1.22 t/万元(ce),如图3所示。大中型企业的CO<sub>2</sub>排放量呈下降趋势,如图4所示<sup>[4]</sup>。



图3 万元GDP能耗变化

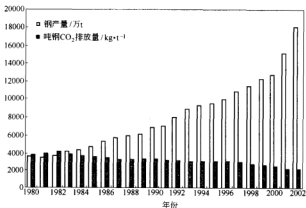


图4 大中型企业CO<sub>2</sub>排放变化趋势

钢铁工业用水及废水外排量降低;工业废水重复利用率逐年上升,2003年其全国水平已达85%以上,目前,重点企业已达95%以上。吨钢新水耗量最好水平降到 $4.0\text{ m}^3/\text{t}$ 以下。

### 2.2.4 初步建立了工业企业的共生关系(钢铁工业生态园区)

推行循环经济战略,按3R原则及生态工程原理规划钢铁企业发展。

(1)在企业内部,在统一规划的基础上,应用3R原则,全面推进清洁生产,促进循环经济的实现。

(2)发展共生企业的循环经济,建立工业横生和代谢生态链关系。

(3)对于消费后的排放努力实现再生循环利用。

建立了以清洁生产为核心的韩城龙门钢厂省级工业园区,园区包含了韩城市90%以上的重点工业企业,形成了以龙钢集团为龙头企业,以煤炭、焦化、建材、矿业、冶金等生产为主的工业园区。其中包括钢铁企业2家,焦化企业20家,焦化副产品深加工企业4家,水泥企业6家,工业总产值达12.4亿元。

以钢铁和稀土产业为主的中国第一个钢铁工业生态园区即将在包头诞生。园区以循环经济为理念,以生态链连接的包钢上游产品(电、焦、铁等)和以包钢下游产品(钢渣、铁渣、粉煤灰等)形成的配套工业园区。通过包钢的核心作用和包钢对周边地区的辐射作用,建立钢铁绿色产业链和高效产业体系,配套相关产业,旨在促进包钢工业做大做强,从而拉动整个包钢周边地区的经济发展和环境治理,实现钢铁工业、人与自然的和谐共生。

## 3 发展过程中存在问题分析

### 3.1 有发展潜力,但产品品种结构需调整

目前,影响我国钢材需求变化的主要因素有:(1)城市化进程加快和大量交通、能源、电力、水利等基础设施的建设;(2)制造业的飞速发展。世界发达国家的经验表明,由于发展阶段和产业结构不同,钢材消费强度明显不同。呈现以下四个阶段变化:

(1)不发达阶段,人均GDP1000美元以下,消费强度低;

(2)工业化初、中期阶段,人均GDP1000~2000美元,消费强度迅速上升;

(3)后期阶段,人均GDP2000~4000美元,消费强度维持在一定的水平上;

(4)成熟阶段,人均GDP大于4000美元时期,产业结构化,科技进步和居民消费结构的变化,导致消耗强度缓慢下降。

从国外经验来看,在工业化实现之前,钢材消费是一个增长的趋势。我国是一个人口众多的发展中国家,尚

处于工业化的中期阶段,人均GDP不足2000美元,第三产业仅占33.7%,因此钢铁消费仍有增长空间。但品种结构不合理,一些高附加值产品仍需进口,需要调整。

### 3.2 资源短缺严重

(1)矿产资源不足,依赖进口程度加剧:石油供应可维持40年,铁矿石247年。

(2)焦炭资源不足:焦煤储量400亿t,资源有限。预计2005年将缺口2000万~4000万t。全世界产焦炭量3.4亿t,我国占1/3,占举足轻重地位,出口和与国外企业争夺焦炭的挑战并存。

(3)废钢资源不足:国内废钢供应量2300万t,主要来自自产、加工废钢和城市废钢,不能满足3亿t钢的需求。

(4)水资源短缺形势严峻:我国水资源短缺形势严峻,人均水量不足2300 $\text{m}^3$ ,而钢铁工业是用水大户,2002年资料显示,总用水量约占全国工业用水的2.1%,吨钢平均排水量10.79 $\text{m}^3$ ,总排水量约占全国工业废水量4.3%。随着节水意识的逐渐加强,废水复用在逐步提高,宝钢新水耗量已降至5.0 $\text{m}^3/\text{t}$ 以下,复用水率达到97.15%,但总体指标与发达国家仍有较大差距。据统计,国内现有水储量,如不采用其他有效措施,按宝钢耗水指标预测,仅能维持约4.0亿t钢的产钢能力<sup>[5]</sup>,而全国钢铁企业都达到宝钢水平难度很大,因而水的问题将成为钢铁工业发展的限制性环节之一。

### 3.3 生态环境恶化

随着经济的发展,人们对其生存环境要求日趋严格,国家将采取各种措施控制污染,钢铁工业也会受到能耗和污染物排放等方面的限制,特别是二氧化硫、污水和废渣的排放。我国钢铁工业能源结构中,煤炭占约70%,二氧化硫排放占总排放量的90%以上。另外,CO<sub>2</sub>排放会引起温室效应也不容忽视。钢铁工业排放要达到排污指标和环境容量的要求,是其必须承担的责任和义务。

## 4 实现钢铁工业生态化转向的措施

### 4.1 对现有企业进行重新规划设计是必要的选择

对现有企业进行重新规划设计,通过生命周期影响评价或生态工程的能值分析,定性或定量地对现有工业系统进行综合评价,包括对环境的影响评价、企业可持续发展能力分析等,从而确定企业的近期及中远期发展目标,实现钢铁工业的可持续发展。

### 4.2 提倡污染物的“最小化”排放

从环境友好的角度,污染物“零”排放,是生态工业推崇的理想化的模式。但从生态工程的观点来分

析,“零”排放并不总是最佳选择,有时不仅不能实现经济效益的最大化,也不能达到生态效益的最大化。要经过生命周期影响评价或生态工程的能值分析,确定污染物排放的“最小值”。

#### 4.3 采用“加环”技术,构建循环经济副产业链

(1) 煤气回收利用产业链:高炉、焦炉、转炉再生生产过程中都产生大量的废气,可通过二次燃烧、并网发电等技术充分回收利用。

(2) 废渣回收利用产业链:充分开发高炉渣、转炉渣的潜在使用性能和价值。通过开发、应用现代粉体加工技术和新型建材生产技术,生产微晶玻璃、矿渣微粉、矿棉及矿棉制品等高附加值产品。

(3) 钢铁厂用耐火材料闭路循环利用:高温窑炉产生的大量废弃耐火材料,如镁碳砖、高铝砖、钢包浇注料等,回收破碎后可重新循环利用,降低成本。

(4) 工业用水的闭路循环:开发和实施高炉及转炉煤气干法除尘、干熄焦、转鼓渣粒化法、低水分烧结等技术实现源头治理。生产过程中采用“源头削减、过程控制、末端治理”相结合的方法,实现减量化排放。

(5) 余热回用:包括对冲渣热水进行闪蒸产生低压蒸汽进行发电;电厂蒸汽回收利用(服装厂或发电);炉渣余热回收利用等。

#### 4.4 进行企业间的生态重组,形成共生、共荣的工业园区

以钢铁企业为龙头,以生态链接的形式使各相关企业形成共生共荣的工业园区。原燃料供应以煤炭加工供给、焦化、保温及耐火厂、建材、铁合金、矿业、电厂等为主线;副产业链包括以钢渣、铁渣、粉煤灰加工为主的水泥厂,高附加值玻璃厂,优质矿棉生产厂,利用废气及余热余压的发电厂,回收炼焦副产品(苯、酚、焦油、沥青)的化工厂,水处理厂、垃圾处理厂等;相应的社会服务性企业等。建立钢铁绿色产业链和高效产业体系,实现经济、社会与生态环境的协调发展。

#### 4.5 建立与社会的协调发展关系

(1) 向社会提供多品种、高质量产品,实现产品的非物质化,同时向社会及环境造成的污染物排放最小。

(2) 消纳社会废弃物:主要是废钢和废塑料、橡胶等。

#### 4.6 数字化信息管理技术

自动监测和控制系统不完善,有的企业水、气等动力甚至没有准确的计量,这样生态效益最大化的实现,必须引起重视,逐步分批地加以完善。

#### 4.7 完善管理制度

执行 ISO 14000 标准,建立企业生产环保法规,并逐步建立发放环保证书,绿色产品证书等管理制度,通过制度的约束来保证钢铁工业生态化的实施。

### 5 结论

中国钢铁工业正处在转型时期,机遇与挑战并存,企业要实现可持续发展,实现人与自然的和谐共生,实现经济效益和生态效益的并举,建议按以下思路进行:

(1) 建议按工业生态的思路进行重新的规划设计,进行生命周期影响评价或生态工程的能值分析,对现有工业系统进行综合评价;

(2) 采用循环经济的“加环”技术,形成物质闭路循环,实现物质与能源效率的最大化,污染物排放的最小化。

(3) 发展企业间的横向共生关系,形成共生、共荣的工业园区。

(4) 建立与社会的协调发展关系,充分利用社会资源,实现社会废品的回收与消纳。

(5) 数字化信息管理技术,提高控制与管理水平。

(6) 完善管理制度,用制度的约束来保证钢铁工业生态化的实施。

### 参考文献

- 1 金碚. 经济全球化背景下的中国工业. 中国工业经济, 2001, (5): 46
- 2 邓南圣, 吴峰. 工业生态学——原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 3 金碚, 李有润, 冯久田. 钢铁工业未来发展模式(殷瑞钰). 生态工业: 原理与应用. 北京: 清华大学出版社, 2003
- 4 Grosseil T E, Allenby B. Industrial Ecology. 北京: 清华大学出版社, 2004
- 5 李创新, 李春风. 钢铁工业节水对策分析. 冶金管理, 2003, (8): 42
- 6 黄导, 张岩. 中国冶金企业节水问题探讨. 见: 全国冶金水处理学术会议论文集, 2004: 12
- 7 兰德年. 钢铁工业“十一五”节能目标及措施. 中国科技投资, 2006, (9): 32

# 燃煤工业炉窑的技术改进<sup>\*</sup>

王连勇 蔡九菊 孙 广 刘 友

(东北大学热能与环境工程研究所, 国家环境保护生态工业重点实验室)

**摘 要:** 针对我国工业炉窑能源结构不合理、效率低、污染严重的现状, 结合煤高温空气气化和高温贫氧燃烧技术的特性, 将两项技术有机地结合, 开发研制了一套煤高温气化与高温贫氧燃烧一体化试验系统, 分析了系统的工艺流程和工艺特点。该系统具有: 大幅度节能; 燃气热值提高, 燃料利用范围扩大;  $\text{NO}_x$  排放量低、环境污染小; 过剩空气系数低; 结构简单、紧凑, 系统综合热效率高, 经济性好; 炉温均匀分布, 换热效率提高; 采用炉外冷循环, 贫氧条件获得容易等特点。该系统的研制将为中国工业炉窑的燃煤技术改造、系统节能和国家环境保护开辟一条新路。

**关键词:** 高温空气气化 高温贫氧燃烧 技术改造

## Technical Improvements of Coal-Fired Industrial Furnace

Wang Lianyong Cai Jiujie Sun Guang Liu You

(Institute of Thermal and Environment Engineering, SEPA Key Laboratory on Eco-industry, Northeast University)

**Abstract:** Aims at the status of industrial furnace of our country, combines the merits of the coal high temperature air gasification and high temperature and low oxygen air combustion technology, develops the experimental system on the integration of coal high temperature gasification and high temperature and low oxygen air combustion, analyzes the technological process and the characteristics of the system. The system has the advantage of great energy saving, high calorific value of syngas, low  $\text{NO}_x$  pollution, low excess air ratio, equipment downsizing, high thermal efficiency and so on. The development of the system will cut a new way for the industrial furnace of our country in coal-fired technological transformation, energy saving and environmental protection.

**Keywords:** high temperature air gasification high temperature and low oxygen air combustion technical improvements

## 1 引言

我国是世界上少数几个以煤炭为主要能源的国家之一, 目前煤炭在我国能源结构中约占 70%。在完全开发水电、充分利用核能和非水力可再生能源、充分考虑油与气进口潜力的前提下, 煤炭在一次能源消费构成中将长期占据主导地位, 预计到 21 世纪中叶约为 50%。但是, 煤炭高效洁净利用难度大, 带来了严重的环境污染和生态破坏。尤其是我国现有工业炉窑每年耗煤量占总量的 47.3%, 约为 7 亿 t。目前工业炉窑能源结构不合理、效率低、污染严重、缺少有力的治理措施且节能效果有限。因此, 工业炉窑用煤工艺的改造是解决用煤问题的重中之重。

目前, 工业炉窑的改造只是简单地增加末端治理。传统的直燃煤工艺不能从根本上改变系统用煤效率低

和污染严重等问题。鉴于煤气化在高效、清洁利用煤炭资源方面有重要作用, 国外近 20 年来煤气化能力得到了强劲的发展, 出现了不少煤燃气化利用方法, 如流化床气化法、热解气化法、联合气化法等。但它们均在常温下气化, 通常存在气化效率及燃气热值较低, 燃料利用范围较小, 预处理复杂等问题; 在富氧或纯氧条件下气化, 尽管可提高气化效率及燃气热值, 但需要空气分离装置, 动力消耗大, 系统复杂, 总经济性不高。近年来提出了一种高温空气气化技术(High Temperature Air Gasification, HTAG), 它采用 1000℃ 以上的高温空气对煤进行气化, 获得的燃气具有热值较高、焦油和酚类的含量极低、对外界污染很小等特点<sup>[1-3]</sup>。高温空气气化技术的关键是高温空气的廉价生成, 而 20 世纪 90 年代以来国际燃烧领域开发并得到大力推广应用的高温空气燃烧技术<sup>[4,5]</sup>(High Temperature Air Com-

● 国家自然科学基金资助项目(No. 90210028)。

bustion, HTAC)为煤的高温气化提供了可靠的、经济的高温气源。为此,东北大学国家环境保护生态工业重点实验室针对我国工业燃烧设备的实际情况,将煤高温空气气化与高温贫氧燃烧两项技术有机结合,开发研制了一套煤高温空气气化高温贫氧燃烧一体化系统,并申请了国家发明专利<sup>[6]</sup>,为中国工业炉窑的燃烧技术改造、系统节能和国家环境保护开辟了一条新路。

## 2 国内外发展概况

### 2.1 国外发展概况

HTAC技术是日本田中良一等人20世纪80年代末提出的一种全新概念燃烧技术,它把回收烟气的余热与高效燃烧及降低 $\text{NO}_x$ 排放等技术有机地结合起来,从而实现在极限节能和极限降低 $\text{NO}_x$ 排放量的双重目的。国际上的研究依然是朝着在不同领域中应用这项技术方向发展,其中一个重要的领域就是固体物料气化。日本已设计出热工性能良好、操作简便的小型高温空气气化试验系统,整个装置装备在一辆平板卡车上;应用高温空气气化的IGCC发电厂的热效率达到了40%以上,更先进的集成优化煤气发电系统,发电效率可达60%以上;合成煤气的热值达到了 $5850 \text{ kJ/m}^3$ <sup>[7]</sup>。由日本发展的多阶段焙提取气化技术(MEET System)已经进入了商业化阶段,直接煤燃烧、垃圾焚烧和炼油工艺的改进等研究也已取得很大进展。在日本,这项技术主要应用的工业领域有:各种工业炉窑及其他热设备,如电站锅炉、加热炉、热处理炉、熔炼炉等,燃料再处理和转化,以及各种废弃物处理等。到目前为止,国际上所开展的研究主要集中在:(1)提高工业炉和锅炉热效率;(2)降低 $\text{NO}_x$ 污染排放;(3)缩小设备尺寸等三方面。开创了革命性的燃烧器和炉窑设计,在钢铁加热领域的节能和清洁燃烧的成果尤为显著。整个技术的发展主要在发达国家中进行,基本上是按照英国—日本—美国—德国—意大利—荷兰等的时间顺序先后加入到这项技术领域。在日本政府的积极支持下,这项技术在日本和周边的亚洲国家得到了很好的传播<sup>[8]</sup>。

### 2.2 国内发展概况

20世纪80年代初,我国已有译文介绍国外蓄热式燃烧的最新进展;80年代中后期,国内也开始研究新型的蓄热式燃烧技术,建立了专门的陶瓷蓄热式实验装置。东北大学、北京科技大学、机械部第五设计研究院、冶金部鞍山热能研究院等对蓄热式高温空气燃烧技术都有研究,但未能进入工业应用。1993年,大连北岛能源技术有限公司与莱钢轧钢厂合作,采用蓄热式技术建造了燃混合煤气的12号均热炉;此后的一段时间,北岛公司将蓄热式高温空气燃烧技术应用于轧钢加热炉、连续式轧钢加热炉等取得成功。继北

岛公司后,国内又有多家公司开展蓄热式高温空气燃烧技术的研究及产品开发和市场推广应用,并开始出现了像北京神雾热能技术有限公司的蓄热式烧嘴加热炉。目前,我国蓄热式高温空气燃烧技术已广泛应用于冶金、能源、机械加工、化工等行业,采用的燃料种类包括高炉煤气、转炉煤气、发生炉煤气、混合煤气及液化气、天然气、渣油等<sup>[9]</sup>。

在高温空气气化方面,1986年,汤健中申请了“煤高温气化法”专利。该工艺以 $1000 \sim 1600^\circ\text{C}$ 的高温空气水蒸气混合气代替氧气/水蒸气作煤的气化剂,生产廉价的燃料气和原料气。高温气化剂中蒸汽体积分含量占40%—75%,用在流化床气化炉中中化效果最佳。高温气化剂是利用蓄热式热风炉预热的,热风炉的燃料则由气化炉自产煤气供给。该气化法具有如下优点:可使空气/水蒸气气化的煤气热值提高到氧气气化的水平;投资和制气成本与氧气法相比可大幅度降低;加压机动力费可得到显著节约。但该工艺的最大不足是需要回烧部分煤气,系统整体热效率不高。目前,我国的高温空气气化技术的开发研究才刚刚起步。现在只有清华大学、中南大学和东北大学三家单位在进行高温空气气化研究。清华大学侧重煤高温空气气化机理研究,中南大学侧重研究生物质高温气化,其工艺与日本的多阶段焙提取系统类似,而东北大学则侧重煤高温空气气化与高温贫氧燃烧一体化实验研究。

## 3 煤高温空气气化和高温贫氧燃烧一体化系统

高温空气燃烧技术(HTAC)具有高效烟气的余热回收和高温预热空气以及低 $\text{NO}_x$ 排放多重优越性,主要用于钢铁、冶金、机械、建材等工业部门中的各种工业燃料炉,并已呈现出迅猛发展的势头。但此技术只能用于使用气体燃料或液体燃料的工业炉,目前还不能直接用于燃煤、烧重油和烧热发生炉煤气的炉子。而煤高温气化技术(HTAG)可利用高温空气获得优于常规技术的清洁燃气。鉴于此,东北大学国家环境保护生态工业重点实验室在国内率先将两项技术结合起来,通过两者的热衔接,研制开发了一套煤高温空气气化高温贫氧燃烧一体化系统。通过最大限度地回收烟气余热,避免了因直燃煤引起的能源浪费和环境污染,以及治理污染而引发的经济和技术困难。

### 3.1 工艺流程

室温空气经过四通换向阀流入工业炉窑一侧蜂窝陶瓷蓄热体后被加热为高温空气。一部分高温空气与气化煤气混合进入工业炉窑内进行高温贫氧燃烧,燃烧后的烟气经过另一侧蓄热体排出,蓄热体被加热,排烟温度低于 $200^\circ\text{C}$ ;另一部分高温空气与来自汽包的

饱和蒸汽充分混合后在气化炉底部进入气化炉。高温空气和水蒸气作为气化剂使煤气化,气化后的灰渣经水冷,由排灰机排出系统。气化炉产生的煤气进入

旋风除尘器除尘,与高温空气进入工业炉窑燃烧室进行燃烧。四通换向阀每隔一定周期换向,换向前后一体化系统的工艺流程图如图1所示。

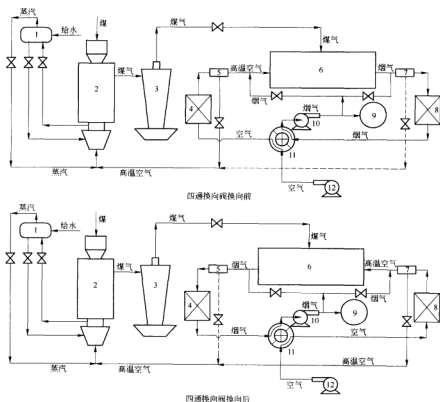


图1 煤高温空气气化高温贫氧燃烧一体化系统工艺流程图

1—汽包;2—气化炉;3—旋风除尘器;4,8—蓄热室;5,7—高温空气输配装置;6—工业炉窑;  
9—烟气;10—排烟机;11—四通换向阀;12—鼓风机

### 3.2 工艺特点

(1) 大幅度节能。系统利用蜂窝陶瓷蓄热体极限回收烟气余热并高效率地预热空气(达1000℃以上),预热后的高温空气通过系统中的高温空气输配装置分成两部分,分别供给气化炉和工业炉窑,从而实现煤高温空气化和煤气高温贫氧燃烧。煤高温空气气化利用高温空气带入的物理热部分代替煤燃烧的氧化放热完成煤的气化过程,可使煤炭转化率大于85%,气化效率大于85%,采用高温贫氧燃烧方式的工业炉窑与采用传统燃烧方式的相比,单位能耗可降低40%,节约了能源。

(2) 燃气热值提高,燃料利用范围扩大。由于系统中采用了高温空气气化,气化反应增强,空气过剩系数大大降低,燃气中氮气含量降低,燃气热值明显提高。同时,由于加入了比较多的水蒸气,也使煤气热值

进一步提高。由于燃气的热值大幅度提高,在传统气化方法看来无法利用或利用价值不大的低热值燃料也就可以被有效地利用,燃料的利用范围显著扩大。

(3)  $\text{NO}_x$  排放率低、环境污染小。炉膛内的燃烧属于高温贫氧空气燃烧,当助燃空气温度保持1000℃时, $\text{NO}$ 排放随空气中含氧量的降低迅速减少,这是由于燃料燃烧温度逐步降低,炉膛内平均温度相应下降并分布趋于均匀,不存在局部高温区,从而抑制了热力型 $\text{NO}$ 的生成。因此,大大降低了烟气中 $\text{NO}_x$ 的排放( $\text{NO}_x$ 的排放减少40%以上), $\text{NO}_x$ 的排放浓度很低,仅 $30 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 。同时,烟气与蓄热体热交换后迅速冷却,还有利于减少二噁英的生成。燃气中的硫化物、 $\text{HCl}$ 等也在尾部烟气净化过程中除去,系统脱硫率达到80%以上。

(4) 过剩空气系数低。高温空气气化,只需较低

的过剩空气系数。采用 1000℃ 高温空气气化所需的过剩空气系数为常温空气的一半,从而缩小了气化装置体积。低过剩空气系数气化,使燃气体积显著减小,燃气的热值明显提高,燃气净化装置的尺寸缩小,净化费用大大降低,从而提高了系统的经济效益。

(5) 结构简单、紧凑,系统综合热效率高,经济性好。采用高温空气气化,无需使用氧气,系统内部构成一个封闭式循环系统,结构简单、紧凑,操作灵活,适应性强。该系统不需要空气分离装置,也不需要流化床气化所需的大功率动力装置,煤无需进行复杂的预处理,系统综合热效率比采用常温空气气化显著提高;采用蓄热式燃烧技术,最大限度地回收烟气的余热,提高了热工设备的热效率,同时减少了对大气的温室气体排放( $\text{CO}_2$  减少了 10%~40%),整个系统热效率达到 70%,系统的经济性明显增强。

(6) 炉温分布均匀,换热效率提高。通过组织贫氧燃烧,扩展了火焰燃烧区域,使得炉内温度分布均匀;炉内平均温度增加,加强了对炉内的传热,导致相同尺寸的热工设备,其产量可以提高 20% 以上,大大降低了设备的造价。

(7) 采用炉外冷循环,贫氧条件获得容易。实现贫氧燃烧的关键是要降低燃烧区的含氧体浓度,使之低于 15%,甚至 2%~3%。目前工业上主要采用烟气炉内循环和燃料分级燃烧来实现,但其技术难度较大,需开发持续燃烧器。本系统将部分冷烟气掺入工业炉窑的助燃高温空气中,利用炉外冷烟气循环,很容易地获得了贫氧条件,降低了技术难度,减少了设备成本。

### 3.3 社会效益分析

随着我国经济的发展,工业炉窑的燃料消耗迅速增加,由于历史的原因,我国的工业炉窑长期存在设备陈旧、工艺落后、燃料消耗高和有害物超标排放严重的问题,因此我国燃煤工业炉急需改造落后的传统直燃煤工艺,实施洁净煤技术。无论从节能还是环境保护两方面来看,中国都应当大力发展高温空气燃烧技术,并且应在工业炉窑领域广泛推广应用。煤高温气化高温贫氧燃烧一体化系统为我国的洁净煤技术提供了新的思路和方法,具有污染小、成本低、耗能少等突出优点,适合我国国情,具有重要的现实意义及广阔的产业化前景。

## 4 结论

(1) 我国现有工业炉窑能源结构不合理,效率低、

污染严重、缺少有力的治理措施且节能效果有限,因此我国燃煤工业炉窑急需改造落后的传统直燃煤工艺,实施洁净煤技术。

(2) 东北大学国家环境保护生态工业重点实验室在国内率先将高温空气气化与高温贫氧燃烧两项技术结合起来,通过两者的热衔接,研制开发了一套煤高温空气气化高温贫氧燃烧一体化系统。该系统具有如下特点:1)大幅度节能;2)燃气热值提高,燃料利用范围扩大;3)  $\text{NO}_x$  排放量低,环境污染小;4)过剩空气系数低;5)结构简单、紧凑,系统综合热效率高,经济性好;6)炉温均匀分布,换热效率提高;7)采用炉外冷循环,贫氧条件获得容易。

(3) 煤高温空气化与高温贫氧燃烧一体化系统的开发者着眼于节能与环保,适合我国国情,具有重要的现实意义及广阔的产业化前景。

## 参考文献

- Yoshikawa K. Gasification and power generation from solid fuels using high temperature air. In: Proceeding of High Temperature Air Combustion Symposium. Beijing: The Federation of Engineering Societies of China Association for Science and Technology, 1999: 48~68
- Kobayashi H, Kawai K, Yoshikawa K. Gasification power generation system and boiler performance using high temperature air. In: Proceeding of High Temperature Air Combustion Symposium, Beijing: The Federation of Engineering Societies of China Association for Science and Technology, 1999: 90~100
- Yoshikawa K. R&D on small-scale gasification of solid fuels using high temperature air and steam. In: 3rd International Symposium on Advanced Energy Conversion System and Related Technologies. Nagoya, 2001
- Gupta A K, Hasegawa T. High temperature air combustion: flame characteristics, challenges and opportunities. In: Proceedings of Beijing Symposium on High Temperature Air Combustion. Beijing: Engineering Institute of Chinese Science and Technology Association, 1999: 9~28
- 艾元方,蒋绍坚,周子民,等. 高温空气燃烧特性的研究. 煤气与热力, 2001, (3): 208~210
- 蔡九菊,王连勇,王爱华. 煤高温气化高温贫氧燃烧一体化系统. 中国, 2006/10045665. x, 2006-01-17
- Yoshikawa K. Present status and future plan of CREST MEET project. In: Int. Symp. on High Temperature Air Combustion and Gasification, 1999: 20~22
- 祁海鹰,李宇红,由长福,等. 高温空气燃烧技术的国际发展动态. 工业加热, 2003, (1): 1~7
- 吴长寿,唐彬桂,廖达清. 蓄热式高温空气燃烧技术——21 世纪节能环保新利器. 江西能源, 2003, (3): 29~32



# 硫化铜矿生物冶金的现状与发展趋势

李宏煦 苍大强

(北京科技大学冶金与生态工程学院,教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘要:**介绍了硫化铜矿生物冶金的基本工艺,该技术目前的发展状况,尤其是工业应用概况,分析了硫化铜矿进一步工业应用的难点,提出了该领域进一步发展的研究趋势。

**关键词:**生物冶金 生态化冶金 生物浸出 细菌浸出 堆浸

## The Current and Progress of Copper Sulfide Biohydrometallurgy

Li Hongxu Cang Daqiang

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** The review outlines basis technologies and their current research progress of copper sulfide biohydrometallurgy area, especially survey of industry application aspects, as well as the technic limiting factors in further industry implementing is examined, and some current studies required to develop are proposed.

**Keywords:** biohydrometallurgy ecological metallurgy bioleaching heapleaching copper sulfide

### 1 背景

铜是非常重要的有色金属,自2000年以后,我国铜的消费量一直保持15%左右的增长。2002年消费量达到256万t,并第一次超过美国,成为第一大铜消费国,预计2010年的需求量为580万~650万t,铜已成为我国国民经济建设与发展的重要保证。而铜矿物资源逐渐短缺,受资源、能源和环境的压力,在改进传统火法提取方法的同时,人们一直在寻求更合理的铜生产方法<sup>[1-3]</sup>。在铜的湿法提取中,生物冶金是将现代生物科学与传统冶金学科结合起来形成的新型生态化冶金技术,它可将传统铜选冶和金属制备工艺的几十道工序缩短为浸出一萃取—电积三个基本步骤,同时具有投资省、运行成本低、能耗低、环境友好等优点,其中投资与运行成本仅为传统工艺的三分之一;在酸性环境中它仅用天然生态环境中的物质——水、空气和微生物,使有价值金属从铜矿石或精矿中浸出,尤其

是可提取低品位矿及传统方法难处理矿,故有望在湿法冶金提铜工艺中充当越来越重要的角色<sup>[4-6]</sup>。据美国国家研究委员会(NRC)2001年的报告,在未来20年,美国矿业最重要的革新将是采用湿法冶金工艺取代有色行业传统的熔炼工艺,目前应用浸出—萃取—电积方法生产的铜已占世界铜总产量的30%<sup>[6,7]</sup>。

### 2 硫化铜矿生物冶金发展现状

近年来生物冶金成为矿冶领域研究的热点并取得长足进步,次生硫化铜矿生物冶金已实现了工业化,如智利Cerro Colorado矿山年产电铜10万t、Quebrada Blanca年产电铜7.5万t、Zaldívar矿山,年产电铜达15万t<sup>[8,9]</sup>。我国也在江西德兴和福建紫金山分别建成年产电铜千吨级的废石生物堆浸(Dumpleaching)和辉铜矿生物堆浸(Heapleaching)提铜工厂<sup>[10]</sup>。目前世界生物冶金提铜矿山如表1所示。

表1 生物冶金提铜矿山概况

地区矿山运行时间	工艺规模(t)/铜品位	日处理矿石量/t	Cu产量/t·a <sup>-1</sup>
Lo Aguirre, Chile 1980~1996	Heap bioleach 12×10 <sup>6</sup> /1.5% Cu	oxides/chalcocite 16×10 <sup>3</sup>	(14~15)×10 <sup>3</sup>
Cerro Colorado, Chile 1993~	Heap bioleach 80×10 <sup>6</sup> /1.4% Cu	chalcocite, covellite 16×10 <sup>3</sup>	100×10 <sup>3</sup>
Ivan Zor, Chile 1994~	Heap bioleach 5×10 <sup>6</sup> /2.5% Cu	oxides/sulphides 1.5×10 <sup>3</sup>	12×10 <sup>3</sup>

续表 1

地区矿山运行时间	工艺规模(t)/铜品位	日处理矿石量/t	Cu 产量/t·a <sup>-1</sup>
Quebrada Blanca, Chile 1994~	Heap/dump bioleach 85×10 <sup>6</sup> /1.4% Cu; 45×10 <sup>6</sup> /0.5% Cu		
Punta del Cobre, Chile 1994~	Heap (bio)leach 10×10 <sup>6</sup> /1.7% Cu	oxides/sulphides	(7~8)×10 <sup>3</sup>
Andacollo, Chile 1996~	Heap/dump bioleach 32×10 <sup>6</sup> /0.58% Cu	Chalcocite 15×10 <sup>3</sup>	21×10 <sup>3</sup>
Dos Amigos, Chile 1996	Heap bioleach 2.5%	chalcocite 3×10 <sup>3</sup>	
Zaldívar, Chile 1998~	Heap/dump bioleach 120×10 <sup>6</sup> /1.4% Cu; 115×10 <sup>6</sup> /0.4% Cu	chalcocite 20×10 <sup>3</sup>	150×10 <sup>3</sup>
Lomas Bayas, Chile 1998~	Heap/dump 41×10 <sup>6</sup> /0.4% Cu	oxides/sulphides 36×10 <sup>3</sup>	60×10 <sup>3</sup>
Cerro Verde, Peru 1977~	Heap bioleach/0.7% Cu	oxide/sulphide 32×10 <sup>3</sup>	54.2×10 <sup>3</sup>
Cerro Verde, Peru 1977~	Heap bioleach/0.7% Cu	oxide/sulphide 32×10 <sup>3</sup>	54.2×10 <sup>3</sup>
Escondido, Chile	Heap bioleach 1.5×10 <sup>9</sup> at 0.3%~0.7%	oxides, sulphides	200×10 <sup>3</sup>
Lince II, Chile, 1991~	Heap leach 1.8% Cu	oxides, sulphides	27×10 <sup>3</sup>
Toquepala, Peru	Heap leach	oxides, sulphides	40×10 <sup>3</sup>
Morenci, Arizona 2001~	Mine for leach 3450×10 <sup>6</sup> /0.28% Cu	chalcocite, pyrite 75×10 <sup>3</sup>	380×10 <sup>3</sup>
Equatorial Tonopah, Nevada, 2000~2001	Heap bioleach/0.31% Cu	25×10 <sup>3</sup>	25×10 <sup>3</sup>
Gunpowder Mammoth Mine, Australia, 1991~	In situ (bio)leach 1.2×10 <sup>6</sup> /~1.8% Cu	chalcocite and bornite	33×10 <sup>3</sup>
Girilambone, Australia, 1993~2003	Heap bioleach/2.4% Cu	chalcocite/chalcocopyrite 2×10 <sup>3</sup>	14×10 <sup>3</sup>
Nifty Copper, Australia, 1998~	Heap bioleach/1.2%	oxides/chalcocite 5×10 <sup>3</sup>	16×10 <sup>3</sup>
Whim Creek and Moss Copri, Australia 2006~	Heap bioleach 900×10 <sup>3</sup> /1.1% Cu; 6×10 <sup>6</sup> /0.8% Cu	chalcocite 1.3×10 <sup>3</sup>	750
S&K Copper, Monywa, Myanmar, 1999~	Heap bioleach 126×10 <sup>6</sup> /0.5% Cu	chalcocite 18×10 <sup>3</sup>	40×10 <sup>3</sup>
Phoenix deposit, Cyprus, 1996~	Heap (bio) leach 9.1×10 <sup>6</sup> /0.78% Cu; 5.9×10 <sup>6</sup> /0.31% Cu	oxide/sulphide	8×10 <sup>3</sup>
Jimchuan Copper, China 2006~	240×10 <sup>6</sup> at 0.63% Cu	chalcocite, covellite, enargite	10×10 <sup>3</sup>
Zijinshan, China 2002~	Cu 1.5×10 <sup>6</sup> at 0.50% Cu	chalcocite, covellit	10×10 <sup>3</sup>

注: Heap bioleach(生物堆浸), dump bioleach(废石生物堆浸), oxides(氧化矿), chalcocite(辉铜矿), bornite(斑铜矿), chalcocopyrite(黄铜矿), covellit(铜蓝), sulphides(硫化矿)。

最大的生物提铜矿山 Morenci 年产电铜达 38 万 t, 相当于超大型传统铜冶炼企业的铜年产量。

### 3 硫化铜矿生物冶金的技术应用

生物浸铜是指用天然物质水、空气和微生物(如 *thiobacillus ferrooxidans*, *T. thiooxidans*)将价金属从铜矿石或精矿中浸出,以离子形式存在于浸出液中并加以回收的方法。微生物的作用是催化铜硫化物的氧化<sup>[11]</sup>。该过程中,生物浸出过程包括有微生物催化氧化铁硫化物如黄铁矿,释放出 Fe<sup>2+</sup>,并进一步将 Fe<sup>2+</sup>催化氧化为 Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>3+</sup>是强氧化剂,可以将铜硫化物氧化使铜以硫酸盐形式存在于溶液中,再通过萃取、电积工序生产电铜,在硫化铜矿氧化过程中,微生物还催化氧化硫化铜矿氧化过程中表面生成的元素硫<sup>[12~14]</sup>。

生物浸出根据不同的矿物类型,有不同的方式。

一般分为:堆浸(包括 Dump leaching 和 Heap leaching)和搅拌浸出(Agitated leaching)<sup>[15~17]</sup>。

(1) Dump leaching:处理矿物有废石、低品位矿、尾矿等,主要用于废弃物回收。

(2) Heap leaching:处理中间品位矿物,矿物可以是次生硫化矿、氧化矿和黄铜矿等硫化铜矿物。一般矿物需要破碎、振粒、造粒、铺垫、筑堆等过程。造粒过程有可能包括硫酸化造粒。目前,次生硫化矿的生物堆浸已走向商业化,而黄铜矿的生物堆浸仍在实验阶段。

(3) Agitated leaching(搅拌浸出):一般对于高品位矿物,尤其是黄铜矿精矿。浸出在生物浸出反应器中,并采用机械搅拌。这种方法目前仅限于实验阶段。

图 1 表示了不同品位和粒度的矿物采用不同浸出方式的分布。

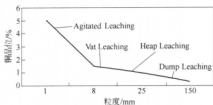


图1 不同矿物品位与粒度对应不同的生物浸出方式

不同生物浸出方式微生物的种类也有所不同<sup>[18,19]</sup>。

(1) Dump leaching: 废石堆浸一般采用嗜温菌(中、低温菌) *mesophilic* (环境温度菌)。

(2) Heap leaching: 基于具体不同的浸出环境与物理化学条件, 浸矿菌可包括嗜温菌 *mesophilic* 和嗜热菌(高温菌) *thermophilic*。

(3) Agitated leaching: 黄铜矿精矿的搅拌浸出一般采用嗜热菌(高温菌) *thermophilic*。

目前, 世界工业规模的湿法提铜主要为应用 Heap leaching 提铜, 生物堆浸 (Bio-heap leaching 和 Bio-dump leaching) — 萃取—电积 (BL-SX-EW) 提铜示意图如图2所示。

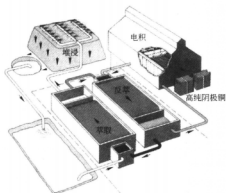


图2 生物堆浸—萃取—电积流程示意图

而铜矿物精矿(黄铜矿精矿)生物搅拌浸出提铜流程图如图3所示。

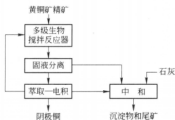


图3 黄铜矿生物搅拌浸出工艺流程图

#### 4 存在的问题与研究趋势

尽管生物冶金在国外已走向工业应用, 国内也有一个工业示范项目, 但在面对资源、环境压力日益突出的今天, 仍受到严峻挑战。目前该技术存在的主要问题有:

(1) 在次生硫化铜矿的工业应用中, 浸出速率和浸出率仍满足不了较高的期望值。国内在该技术实际应用中, 仍存在对浸矿堆内基本原理认识不足, 实际操作经验缺乏等。

(2) 对于脉石矿物为碳酸盐类矿物、高钙高镁矿物没有有效的解决方法。

(3) 黄铜矿是自然界铜矿物存在的主要形式之一, 目前对于黄铜矿精矿采用生物搅拌浸出, 但浸出速率慢, 浸出率低, 也没有有效的方法, 难以工业应用。近年来, 国内外对黄铜矿的湿法浸出投入大量研究, 一般集中在不同浸出(剂)体系, 如  $\text{FeCl}_3$  浸出、细菌浸出等和浸出的方式方法, 如加压浸出, 强力搅拌浸出等两个方面<sup>[20]</sup>, 但都没有突破性进展。科学工作者在消除前者阻碍方面主要采用加压、提温、增加浸出剂浓度等方法, 促使黄铜矿溶解, 但往往受到设备、能耗、成本等方面限制而达不到理想结果, 对于后者则采用添加催化剂如  $\text{Ag}^+$ 、活性炭等消除表面元素硫膜的影响<sup>[21-23]</sup>, 但受到价格、成本、效率等限制效果也不理想, 且往往通过提温和加压提高浸出速率时, 矿物表面生成元素硫的生成量和生成速率会大大提高, 阻碍反应的进一步进行。原因在黄铜矿相比其他硫化矿晶格能高, 浸出时不易被氧化溶解, 同时黄铜矿浸出时表面会形成固体产物层阻碍物质的传递, 使浸出难以进一步进行。

(4) 和传统工艺一样, 对于多金属复杂共生铜矿(如铜铅锌共生硫化矿物)无法解决<sup>[24]</sup>。

(5) 堆浸操作过程多依赖于经验, 对生物堆浸过程的微生物状况, 化学反应现象, 热传递, 气体、流体传递及其相互作用缺乏深层次了解。

针对这些问题, 今后生物冶金的研究趋势主要有:

(1) 进一步研究浸矿微生物与矿物相互作用的机理, 从界面化学、电化学、浸出过程动力学等方面揭示硫化铜矿浸出规律<sup>[25-27]</sup>。

(2) 研究强化浸矿菌快速繁殖的途径, 选育耐高温等特殊浸矿环境微生物。要提浸出速率一方面要加强适应性菌的繁殖过程, 在浸出体系产生大量的浸矿菌, 另一方面要选育耐极端环境的菌种, 如生物搅拌浸出过程是在高温下进行的, 同样在堆浸过程, 浸矿堆中由于矿物氧化放热和蓄热使局部温度很高, 要使浸矿有效进行, 必须有耐高温菌<sup>[28,29]</sup>。

(3) 脉石矿物为碳酸盐类矿物、高钙高镁矿物的生物浸出研究。

(4) 强化黄铜矿生物浸出方法及高效生物浸出反应器的设计。今后一方面进一步查明黄铜矿生物浸出过程规律,另一方面加强高效生物浸出反应器的设计,同时引入外场如超声场、电场等方法强化浸出过程,提高浸出速率与浸出率<sup>[30,31]</sup>。

(5) 多金属复杂共生铜矿生物浸出研究。多金属复杂共生铜矿的应用是一世界性难题,如在传统工艺中,铜铅锌矿的选矿就很困难,该类矿物难以得到理想的铜精矿和铅锌精矿,在后面的冶炼部分更是没有有效的分离提取方法,铜铅锌复杂共生铜矿的选冶技术一直是研究的热点。由于生物冶金的特点,近年来该类矿物的生物冶金方面的研究较多,但达到工业应用水平的技术尚不具备。

(6) 生物堆浸体系多因素耦合的研究。堆浸是实现生物提铜冶金的主要方法,目前次生硫化铜矿的大规模生物堆浸在智利等国已广泛应用,但在国内尚不多见。尽管次生硫化铜矿生物堆浸已经工业化,从国内外应用情况来看,仍然存在后期浸出速率过慢等问题,浸出率往往低于预期值,原因在于对生物堆浸过程的许多问题尚不清楚。目前对于低品位生物黄铜矿和矿山采矿剥离的以黄铜矿为主的废石,采用生物堆浸的方法回收铜金属,该类矿物的堆浸速率和回收效率更低。堆浸过程影响因素多,包括微生物的生长代谢、生物与矿物的相互作用、堆中矿物的氧化分解、堆中气体、液体的流动与分布、堆中热平衡和热分布等生物、化学、物理因素等,情况复杂。要提高堆浸速率与效率,必须掌握堆浸过程诸多因素耦合下的浸出规律<sup>[32~34]</sup>。

## 参考文献

- 1 《中国的矿产资源政策》白皮书。中华人民共和国国务院, 2003
- 2 《中国铜工业环保和铜工业可持续发展》报告。国际铜业协会(中国), 2003
- 3 Moskaluk R R, Alfanzani A M. Corrigendum to "Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow [Minerals Engineering, 2003, 16: 893~919]". Minerals Engineering, 2004, 17(1): 1~111
- 4 Henry L Ehrlich. Past, present and future of biohydrometallurgy. Hydrometallurgy, 2001, 59: 127~134
- 5 Akcil A. Potential bioleaching developments towards commercial reality. Minerals Engineering, 2004, 17(3): 477~480
- 6 Michael B Moosman, Kathryn C Sole, David J Kinneberg. Challenging the traditional hydrometallurgy curriculum an industry perspective. Hydrometallurgy, 2005, 79(11): 80~88
- 7 Fathi Habashi. A short history of hydrometallurgy. Hydrometallurgy, 2005, 79: 15~22
- 8 Brierley J A, Brierley C L. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. Hydrometallurgy, 2001, 59: 233~239
- 9 Watling H R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides. Hydrometallurgy, 2006, 84(1): 81~108
- 10 Yang Songrong, Xie Jiyan, Qiu Guanzhou, Hu Yuehua. Research and application of bioleaching and biooxidation technologies in China. Minerals Engineering, 2002, 15: 361~363
- 11 李宏燕, 王旋佐. 生物冶金中的微生物及其作用. 有色金属, 2003, 55(2): 60~63
- 12 李宏燕, 王旋佐, 陈景河, 等. 细菌浸矿作用分析. 有色金属, 2003, 55(3): 68~71
- 13 Wolfgang Sand, Tilman Gehrke, Peter-Georg Jooss, Axel Schippers. Biochemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. Hydrometallurgy, 2001, 59: 159~175
- 14 李宏燕, 王旋佐, 陈景河. 细菌浸矿的间接作用分析. 有色金属, 2003, 55(4): 98~100
- 15 李宏燕, 陈景河, 阮仁清, 等. 福建紫金矿业股份有限公司硫化铜矿生物堆浸过程. 有色金属, 2004, 56(4): 66~69
- 16 Carranza F, Iglesias N, Maszuelos A, Palencia I, Romero R. Treatment of copper concentrates containing chalcopryrite and non-ferrous sulphides by the BRISA process. Hydrometallurgy, 2002, 66(1): 85~93
- 17 Fernando Acevedo. The use of reactors in biomining processes. Electronic Journal of Biotechnology, 2000, 3(3): 184~194
- 18 Brierley C L. Bacterial succession in bioheap leaching. Hydrometallurgy, 2001, 59: 249~255
- 19 Rubio A, Garc Frutos J. Bioleaching capacity of an extremely thermophilic culture for chalcopryrite materials. Minerals Engineering, 2002, 15: 689~694
- 20 Rodríguez Y, Ballester A, Blázquez M L, González F, Múñiz J A. New information on the chalcopryrite bioleaching mechanism at low and high temperature. Hydrometallurgy, 2003, 71: 47~56
- 21 Misra M, Fuerstenau M C. Chalcopryrite leaching at moderate temperature and ambient pressure in the presence of nanosize silica. Minerals Engineering, 2005, 18: 293~297
- 22 Hu Yuehua, Qiu Guanzhou, Wang Jun, Wang Dianzuo. The effect of silver-bearing catalysts on bioleaching of chalcopryrite. Hydrometallurgy, 2002, 64: 81~88
- 23 Gomez E, Ballester A, Blázquez M L, González F. Silver-catalysed bioleaching of a chalcopryrite concentrate with mixed cultures of moderately thermophilic microorganisms. Hydrometallurgy, 1999, 51: 37~46
- 24 Romano P, Blázquez M L, Alguacil F J, Múñiz J A, Ballester A. Comparative study on the selective chalcopryrite bioleaching of a molybdenite concentrate with mesophilic and thermophilic bacteria. FEMS. Microbiology Letters, 2001, 196: 71~75
- 25 李宏燕, 王旋佐. 硫化矿细菌浸出过程的电化学(II). 矿冶, 2003, 12(2): 45~48
- 26 李宏燕, 王旋佐. 硫化矿细菌浸出过程的电化学(I). 矿冶, 2002, 11(4): 49~51
- 27 Gatti M N, Milocco R H, Giverno A. Modeling the bacterial oxidation of ferrous iron with acidithiobacillus ferrooxidans using kriging interpolation. Hydrometallurgy, 2003, 71(1~2): 89~96
- 28 Li Hongxun, Wang Dianzuo, Qiu Guanzhou, et al. Growth kinetics of thiobacillus ferrooxidans in bioelectrochemical cell. J. Cent. Technol., 2004, 11(1): 36~40
- 29 Gericke M, Pinches A, van Rooyen J V. Bioleaching of a chalcopyrite

- rite concentrate using an extremely thermophilic culture. *Int. J. Miner. Process.*, 2001, 62: 243~255
- 30 Rossi G. The design of bioreactors. *Hydrometallurgy*, 2001, 59: 217~231
- 31 Swamy K M, Narayana K L, Vibhuti N Misra. Bioleaching with ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, 12: 301~306
- 32 Lizama H M. A kinetic description of peroxidation bioleaching. *Minerals Engineering*, 2004, 17: 23~32
- 33 Sillhorn M, Casas J, Martinez J. Two-dimensional dynamic model of a copper sulphide ore bed. *Hydrometallurgy*, 2003, 71(1~2): 67~74
- 34 李宏熙. 硫化铜矿物堆浸过程的动力学仿真与优化研究: [博士后研究报告]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2004

# 生物循环流化床处理低有机碳、高氮、 磷废水新工艺探讨

聂晓雪 李素芹

(北京科技大学冶金与生态工程学院,教育部生态与循环冶金重点实验室)

周岳溪

(中国环境科学院)

**摘 要:** 自养反硝化细菌可以在低有机碳源的情况下,进行厌氧反硝化从而去除硝酸盐氮,而磷的去除主要是聚磷菌好氧吸收磷厌氧时释放磷,为达到此目的,把硫作为反硝化的电子供体引入生物循环及流化床中来进行脱氮除磷,目前,经过该工艺,出水硝酸盐氮去除率达 67.51%,磷酸盐去除率达 48.51%,氨氮去除率达约 100%,总氮去除率达 75.72%。

**关键词:** 低有机碳源废水 自养反硝化 硫 脱氮除磷

## Discussion on New Process of Treating Low Organic Carbon Concentration and High Nitrogen and Phosphorous Wastewater in Biological Circulating Fluidized Bed

Nie Xiaoxue Li Suqin

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

Zhou Yuexi

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences)

**Abstract:** Denitrification bacteria can keep significant nitrate removal under low concentration of organic carbon in the wastewater. Phosphorous removal mainly depends on PACs. In order to obtain these aims, sulfur takes as a donor to realize autotrophic nitrification in biological circulating fluidized bed to remove nitrogen and phosphorous.

**Keywords:** low organic carbon concentration wastewater autotrophic nitrification sulfur nitrogen and phosphorous removal

### 1 引言

随着城市化水平的不断提高及合成洗涤剂、化肥、农药的广泛使用,污水中的氮、磷排放总量不断增加,由此导致了水体的富营养化,富营养化问题是当今世界面临的最主要水污染问题之一。传统的脱氮工艺是建立在硝化与反硝化之上,其反硝化的过程是在厌氧条件下有机碳作为电子供体来完成,然而这个过程对于一部分工业废水(如冶金工业废水、循环水、污泥消化液、垃圾渗滤液和一些工业废水)缺乏足够的有机碳源,城市污水厂二级出水在补入工业循环冷却水系统之前,必须对其进行深度处理,而进行深度处理时明显缺乏有机

碳源,在现有大部分污水处理厂均采用了传统的脱氮除磷工艺,在这些工艺中脱氮主要是由硝化与反硝化两个步骤组成,为了能够实现较完全的反硝化过程,必须额外添加甲醇等物质作为有机碳源,这大大增加了生物脱氮处理工艺的成本,投加碳源是不合适的,所以对低碳源废水脱氮、除磷技术的研究变得越来越迫切。

### 2 现有脱氮除磷原理及工艺

#### 2.1 传统的脱氮除磷工艺

传统的脱氮除磷工艺有:缺氧—好氧脱氮工艺;缺氧—好氧除磷工艺;厌氧—缺氧—好氧生物脱氮除磷

工艺等,主要表现为:  $A^2/O$  工艺、UCT 工艺及改良 UCT 工艺、DEPHANOX 工艺、BCFS 工艺、SBR (Sequencing batch reactor) 工艺、DAT-IAT 工艺、A/DAT-AT 工艺等。在传统的生物脱氮除磷工艺中,污泥在厌氧、缺氧和好氧段之间循环往复,污泥中含有硝化菌、反硝化菌、除磷菌以及其他多种微生物起到净化污水、脱氮、除磷的目的。

生物脱氮方法包含两个步骤:好氧硝化(将  $NH^+$  转化为  $NO_2^-$  和  $NO_3^-$ ) 和缺氧反硝化(将  $NO_2^-$  和  $NO_3^-$  转化为  $N_2$ )。参与这一过程的硝化细菌主要是自养菌,它们能从  $NH^+$  和  $NO_3^-$  的氧化过程中获取能量而生长繁殖。反硝化细菌则是异养菌,在反应过程中必须有有机碳源的供给。

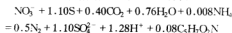
生物除磷的核心是聚磷菌(Phosphorus Accumulating Organisms, PAOs),PAOs 可分为反硝化聚磷菌和好氧聚磷菌,前者属于兼性厌氧细菌,以硝酸盐或分子氧作为电子受体,可以在厌氧/缺氧交替的环境中优势生长;后者属于好氧细菌,仅以分子氧作为电子受体,在厌氧/好氧交替的环境中形成优势菌群。由于反硝化聚磷菌能同时实现脱氮和过度吸磷,节省碳源和空气量,且产生的剩余污泥量少。

## 2.2 低碳源条件下新自养脱氮去磷工艺

在低有机碳源的情况下,氮氮的去除有短程硝化/反硝化、同步硝化/反硝化、好氧反硝化以及厌氧氨氧化等机理,与之对应的新自养工艺如 SHARON + ANAMMOX、CANON、OLAND 和  $NO_x$  等。但他们还有很多不尽如人意之处,工艺尚处于发展阶段,很多技术还不成熟。OLAND 和 CANON 由于脱氮率较低目前没有实际应用价值。SHARON + ANAMMOX 效率虽高,但对中等或较低浓度氨氮废水脱氮处理效果较差,难以保持长时间可靠运行,其较高的运行温度也限

制了工艺的应用范围。厌氧氨氧化菌生长缓慢使工艺启动期过长,也阻碍了自养工艺的发展。

在低碳源的情况下对硝酸盐氮的去除主要是反硝化细菌的自养反硝化机理,自养反硝化细菌所需要的能量是从无机物作为电子供体的氧化—还原反应中释放出来的。早在 1978 年,Batchelor 和 Lawrence 就提出了在以硫单质作为电子供体时,脱氮硫杆菌可以将硝酸盐氮还原为氮气,其反应式<sup>[1]</sup>可以写为:



氢细菌,如脱氮副球菌(*paracoccus denitrificans*) 能够以  $H_2$  为电子供体进行自养反硝化,因而可将其应用于反硝化脱硝。但由于氢气易燃易爆,所以其运输和储存都较麻烦;而且氢气在水中溶解度很低(常温下仅 2 mg/L 左右),故其在自养反硝化中利用率不高(仅 30%~50%)。这些不足限制了传统的氮自养反硝化技术在实际中的推广和应用。近年来出现的电化学供氢的地下水脱硝工艺,部分解决了因氢气溶解度小而利用率低的问题,但与异养生物反硝化法相比,这类工艺单位体积反应器的处理能力仍较小,因而其更多的应用是与其他方法进行集成。

## 3 生物循环流化床进行除磷自养脱氮的原理

### 3.1 生物循环流化床的构成

如图 1<sup>[5]</sup> 所示,在 A/DAT-IAT 工艺的基础上,在 IAT 池(图中 3 池)加入填料,形成生物流化床。配水箱的水由泵打入 1 池厌氧池(anaerobic),进水经历图中 1 池后以层流慢慢进入图中 2 池好氧池(demand aeration tank),然后进入图中 3 池(intermittent aeration tank),从而形成厌氧—好氧—厌氧/好氧的交替环境。

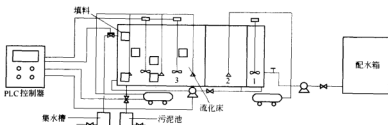


图1 生物循环流化床

### 3.2 脱氮、除磷机理分析

采用生物膜填料去除氮是一门较新的技术。PVF 新型悬浮泡沫填料由聚乙烯醇(PVA)和甲醛缩聚而

成,如图 2 所示。因其具有通孔结构,从载体表面到内部形成不同溶解氧梯度,所以适于不同要求的好氧、厌氧微生物生长,该填料表面粗糙,比表面积大,而且添加有适量的活性炭,因此具有更好的亲生物性和化学

稳定性,有利于将微生物保持在反应器内和优势菌属的培养。将其进行微生物的适当引种、培养及驯化后,应用到污水脱氮领域,能利用微生物作用有效地去除各种形态的氮<sup>[7-10]</sup>,一般呈固定床状态。但由于悬浮填料在污水处理方面具有无需固定支架,流动性好,动力消耗小,孔隙率大,不易结团等优点,又呈流化床状态,在污水生物处理方面应用得越来越广泛。

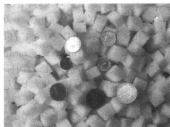


图2 生物膜支撑填料

在填料内部形成生物膜,其间溶解氧与营养物质逐层传递,浓度逐渐降低从而形成梯度,从而在其内部形成厌氧区、缺氧区、兼氧区和好氧区,从而具备了硝化、自养反硝化、PAOs微生物的生长环境。如图3所示。

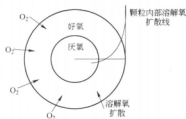


图3 生物膜内溶解氧及营养传递<sup>[6]</sup>

在生物循环化床中,使得摄磷和反硝化(脱氮)这两个不同的生物过程借助同一个细菌在同一个环境中完成,反硝化除磷细菌能将反硝化脱氮和生物除磷这两个原本认为彼此独立的作用合二为一。摄磷和脱氮过程的结合不仅节省了脱氮对碳源的需要,而且摄磷在缺氧区内完成可缩小曝气区的体积(也节省能源),产生的剩余污泥量也有望降低。

以硫单质作为反硝化环节的电子供体对于处理含有机碳少的废水比投加有机碳源更加经济,它有两个优势:(1)不需要投加有机物作为碳源,节省开支;(2)产生极少量的污泥,因此将污泥的处理量降低到最小<sup>[9,10]</sup>。

### 3.3 初步试验结果

目前在实验室采用该工艺进行了初步试验,微生物菌种已经过1个月的接种驯化,2个月的运行。低

碳源废水处理试验结果显示(表1),出水硝酸盐氮去除率达67.51%,磷酸盐去除率达48.51%,氨氮去除率约100%,总氮去除率达75.72%。

表1 进出水水质与国家标准比较(mg/L)

测定项目	生物循环化床处理工艺			生活饮用水标准
	进 水	出 水	去 除 率	
氨氮	11.53	未检测出	≈100.00%	10
硝酸盐氮	32.56	10.58	67.51%	10
总氮	40.28	9.78	75.72%	
磷	2.35	1.21	48.51%	0.5
硫酸盐	无	223.25		250

## 4 结语

通过以上分析,我们可以从理论上预见生物循环化床有以下优点:

(1) 运行费用经济,无需添加碳源,硫磺相对用量少且价格低廉;

(2) 硝氮去除率在目前试验中显示呈增加趋势,且出水氨氮几乎检测不到,有时还有亚硝氮生成,说明短程硝化和自养反硝化同时存在,与理论上较好的自养反硝化去除逐渐吻合;

(3) 该工艺的污泥不用进行处理,直接在三个池子内循环,从3池直接在搅拌和曝气的时候往1池回流污泥,然后污泥又随着进水流到3池。

## 参考文献

- Flere J M, Zhang T C. Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification process. J. Envir. Engng, 1999, 8(125): 721-729
- 荣延丽, 周岳溪, 王海燕, 蒋进元. 内循环式 APOIAT-IAT 工艺处理效果与微生物群落结构关系. 环境科学研究, 2006, 19(1): 22-25
- 阮文权, 陈坚. 同步硝化与反硝化(SND)好氧颗粒污泥脱氮过程初步研究. 安全与环境学报, 2003, 5(3): 1-7
- Oh S-E, Yoo Y-B, Young J-C, Kim I-S. Effect of organics on sulfur utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions. Journal of Biotechnology, 2001, 92: 1-8
- Zhang T C, Lampe D G. Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate to contaminated water: batch experiments. Wat. Res., 1999, 33 (3): 599-608
- Koenig A. Autotrophic denitrification of secondary effluent in shallow sulfur filter beds. In: 7th IAWQA Asian to Pacific Regional Conference, Chinese Taipei, 1999, 83-88
- 王海燕, 曲久辉, 雷鹏举. 电化学氮自养与硫自养集成去除饮用水中的硝酸盐. 环境科学学报, 2002, 22 (6): 711-715
- 郝晓地. 欧洲城市污水处理技术新概念——可持续生物除磷脱氮工艺(上). 给水排水, 2002, 28 (6): 23-26



# 海水中添加转炉渣增殖螺旋藻的研究

林 瑛 李 远 李 宏

(北京科技大学冶金与生态工程学院,教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘 要:**为减少大气中  $\text{CO}_2$  的含量,利用转炉渣培养对人类有益的海中植物产品以吸收  $\text{CO}_2$ 。本研究对攀钢和石钢的转炉渣进行了成分、物相调查,配制人工海水添加这两种转炉渣对螺旋藻进行了一级培养,另外对钙、硅、磷溶出与物相的关系进行了实验。结果表明,在人工海水中添加攀钢和石钢的转炉渣增殖螺旋藻有效果,转炉渣中营养元素浸出的量不仅取决于营养元素的含量,也取决于元素的物相。

**关键词:**  $\text{CO}_2$  转炉渣 螺旋藻 增殖 物相

## Multiplication of *Spirulina Platensis* by Adding Converter Slag in Seawater

Lin Ying Li Yuan Li Hong

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** In order to reducing  $\text{CO}_2$  emission two kinds of convert slag's chemical components, element phases, cultivating *spirulina platensis* in artificial seawater were used to study in the first stage by adding PSC and CSC, the dissolution behavior of Ca, P, Si relation of its substances are investigated. The results show that adding PSC and CSC could multiple *spirulina platensis*, the dissolution behavior of nutrition elements from converter slag not only relate to its content, but also relate to its element phase.

**Keywords:**  $\text{CO}_2$  converter slag *spirulina platensis* multiplication phase

### 1 引言

科学界已经达成了共识,造成全球气候变暖的主要原因是大气中  $\text{CO}_2$  含量的增加,地球上的钢铁行业生产规模巨大,在产生大量的钢铁渣的同时,也排出了大量的  $\text{CO}_2$ ,是影响全球气候变暖的不可忽略的因素<sup>[1]</sup>。为了控制大气中  $\text{CO}_2$  含量的增加,日本科学家实验研究,把钢铁渣加入海水中,给海洋添加浮游植物生长所需微量元素,促使其增殖吸收  $\text{CO}_2$ ,取得了成功。按照这样一种思路,选择合适的钢铁渣添加在海水中,养殖有价值的藻类,既是一种新的利用钢铁渣的方法,又可以减少大气中  $\text{CO}_2$  的含量,还能得到对人类有益的产品,是一举多得的好事。

### 2 研究方法

#### 2.1 钢铁渣和培养藻种的选择

钢铁生产过程中排出的渣子,成分、结晶状态、成

分易溶性各不相同,因此要进行筛选。本研究从首钢、包钢、石钢和攀钢收集了十种不同生产过程的钢铁渣进行了测定,最终选定石钢转炉渣和攀钢转炉渣做螺旋藻的增殖实验。

实验选择的藻种为钝顶螺旋藻(*spirulina platensis*),该藻为海洋藻,营养价值高<sup>[2]</sup>。

#### 2.2 添加转炉渣增殖螺旋藻

##### 2.2.1 培养基制备

因为直接在人工海水中加入螺旋藻,螺旋藻无法生长,所以要加入 N、P。本次实验是使用商品海盐制备人工海水(不含磷元素及硝酸盐,含有微量元素),然后添加碳酸氢钠 13.3 g/L、硝酸钠 1.7 g/L 和磷酸二氢钾 0.06 g/L,最后煮沸作为基础培养基(fundamental medium)。

##### 2.2.2 实验条件

在人工海水中添加转炉渣,在光照培养箱中对螺旋藻进行了一级培养,培养箱中温度设为 28℃,白天和黑夜

的时间比为 12:12(以上数据是根据文献[3]所示对螺旋藻的生长效果最佳的数据),一级培养时的光强是 3000lux。

### 2.2.3 实验方法

由于转炉渣中氧化钙的含量较高且易溶,加入到人工海水中会导致 pH 的上升,所以在一级培养中设定 5 个水平(0.5 g/L、0.4 g/L、0.3 g/L、0.2 g/L、0.1 g/L)考察效果,由于石钢转炉渣 0.1 g/L 的增殖效果最好,又做了 0.08 g/L、0.06 g/L、0.04 g/L 几组实验。对照 1 采用基础培养基 + FeSO<sub>4</sub> 0.2 mg/L,对照 2 采用基础培养基。实验时分别取 200 mL 基础培养基,加入到 300 mL 锥形瓶中,按体积比接种 8% 的活化螺旋藻藻液,每个水平做 3 个重复。实验进行 10 天,每天取样测定螺旋藻生长情况。

### 2.3 螺旋藻生长情况的测量

一级培养期间因烧瓶内生物量相对较少,不可能每天取很多藻液过滤后测量干物质质量,所以根据文献[4]提出的吸光度与生物量的线性关系,定时取藻液,用 721 分光光度计、1.0 cm 比色皿,在波长 560 nm 处测量藻液的吸光度(OD),绘制生长曲线,用 OD 来描述螺旋藻的生长情况。

### 2.4 渣中元素在化合物中浸出的量的测定

文献[5]指出,作为营养元素的 Ca、P、Si 的溶出量

与化合物的结构有关,本研究对此做了验证实验。采用的化合物为 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、2CaO·SiO<sub>2</sub>·3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,其中 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为外购品,其他两种是焙烧得到。焙烧方法是,按摩尔比称量 CaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>,充分混合后放入氧化铝坩埚中,加热到 600℃ 保温 2 h,然后加热到 1200℃ 保温 4 h,随炉冷却。烧结好后磨成粉末,取 5 g 放入装有 500 mL 人工海水的锥形瓶中(参考文献[5]确定),从第 2 天起每隔 2 天取一次样进行分析,实验进行了 15 天。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 选择的转炉渣成分和结晶相

对于 10 种钢铁渣在人工海水中进行溶出实验的结果表明,从攀钢转炉渣和石钢转炉渣中溶出的铁、磷、硅、钙的量相对较高,因此采用这两种渣作为增殖螺旋藻实验的添加剂。攀钢转炉渣和石钢转炉渣的成分如表 1 所示。由表 1 可见,这两种渣的 CaO/SiO<sub>2</sub> 和 CaO/(SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 都比较接近。对这两种渣进行 X 光衍射后,用 Search-Match 软件分析了渣中物相,结果如表 2 所示。

### 3.2 一级培养螺旋藻的增殖效果

一级培养的目的是了解加入转炉渣后螺旋藻增殖效果的变化规律,找到转炉渣的最佳的加入量。图 1 和

表 1 攀钢转炉渣和石钢转炉渣化学成分表(%)

成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	CaO/(SiO <sub>2</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
攀钢转炉渣	2.02	32.53	0.34	27.28	12.22	1.38	1.12	13.72	8.97	1.15	0.78	2.37	2.19
石钢转炉渣	1.56	45.18	0.11	15.93	6.87	2.33	1.35	18.02	7.32			2.51	2.33

表 2 转炉渣中含有钙、铁、硅、磷的物相

转炉渣	攀钢转炉渣	石钢转炉渣
物相	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Al <sub>0.6</sub> O <sub>3</sub> ; Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F; Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Mg <sub>0.4</sub> Si <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> ; SiO <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Al <sub>0.78</sub> O <sub>3</sub> ; Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Al <sub>0.48</sub> O <sub>3</sub> ; CaSiO <sub>3</sub> F <sub>2</sub> ; Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ; (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.85</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>0.5</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ); Ca <sub>1.8</sub> Al <sub>1.8</sub> Si <sub>0.2</sub> O <sub>21</sub> ; Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F(Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.85</sub> ; Ca <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>15</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ; CaMgPO <sub>4</sub> F; Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Ca <sub>7</sub> Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

图 2 为根据每天测定的 OD 值,绘制加入转炉渣后螺旋藻的生长曲线。其中 FM 是基础培养基的缩写,PCS 是攀钢转炉渣的缩写,SCS 是石钢转炉渣的缩写。

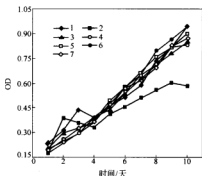


图 1 攀钢转炉渣对螺旋藻增殖的作用

1—FM0.2L + FeSO<sub>4</sub> 0.2 mg/L; 2—FM0.2L;  
3—FM0.2L + PCS0.1 g/L; 4—FM0.2L + PCS0.2 g/L;  
5—FM0.2L + PCS0.3 g/L; 6—FM0.2L + PCS0.4 g/L;  
7—FM0.2L + PCS0.5 g/L

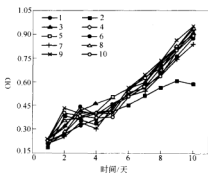


图2 石钢转炉渣对螺旋藻增殖的作用

1—FM0.2L+FeSO<sub>4</sub>0.2mg/L; 2—FM0.2L;

3—FM0.2L+SCSO.1g/L; 4—FM0.2L+SCSO.2g/L;

5—FM0.2L+SCSO.3g/L; 6—FM0.2L+SCSO.4g/L;

7—FM0.2L+SCSO.5g/L; 8—FM0.2L+SCSO.08g/L;

9—FM0.2L+SCSO.06g/L; 10—FM0.2L+SCSO.04g/L

从图1和图2可以看出,添加转炉渣比只用基础培养基普遍好,在第10天实验结束时,OD值高出约40%~60%,攀钢转炉渣是0.4g/L增殖效果最好,石钢转炉渣

0.06g/L增殖效果最好,并且超过了基础培养基+FeSO<sub>4</sub>0.2mg/L的效果。由文献[4]提出的吸光度与生物量的线性关系  $y(g/L) = 0.8233x(OD) - 0.0072$  计算得出:加入攀钢转炉渣是0.4g/L和石钢转炉渣0.06g/L最后生物量是基础培养基的1.65倍。虽然两种转炉渣的成分都差不多,但是对于螺旋藻增殖效果最佳的加入量,却有很大的差别,说明对螺旋藻生长有益的营养元素溶出的量不仅与其含量有关,也还有别的因素起作用。根据日本的研究可以认为,渣中的物相也起很大的作用<sup>[6]</sup>。

### 3.3 Ca、P、Si的溶出与化合物的关系

图3为三种化合物中Ca、P、Si溶出的量与时间的关系。从图上可以看出,Ca在三种化合物中都可以溶出,虽然  $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$  中Ca的含量比  $4CaO \cdot P_2O_5$  要低,但溶出的量是  $4CaO \cdot P_2O_5$  的2.5倍左右;  $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$  中P的含量比  $4CaO \cdot P_2O_5$  低,但溶出的量比  $4CaO \cdot P_2O_5$  多,说明元素溶出与其存在的物相有关。另外  $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$  中的Si可以溶出,与纯SiO<sub>2</sub>不能溶出相比,也说明元素溶出与其存在的物相有关。

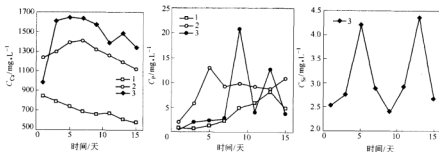


图3 P、Ca、Si从三种化合物中的溶出情况

1— $4CaO \cdot P_2O_5$ ; 2— $3CaO \cdot P_2O_5$ ; 3— $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$ 

## 4 结论

(1) 攀钢和石钢的转炉渣中溶出的铁、磷、硅、钙的量相对较高,因此可采用这两种渣作为增殖螺旋藻的添加剂。

(2) 可以利用攀钢和石钢的转炉渣增殖螺旋藻,效果比基础培养基好,在第10天时螺旋藻量约多出40%~60%,转炉渣的加入量与增殖的效果有关。

(3) 转炉渣中对藻类生长有益的元素P、Ca、Si的溶出量不仅取决于元素的含量,也取决于元素的物相。

## 参考文献

- 曲英,李安.生态冶金和循环经济.中国冶金,2004,(5):26~31
- 石清东.螺旋藻的有效成份及其营养保健价值.中国野生植物资源,1996,(3):14~16
- 王翠红.钝顶螺旋藻的培养及其生物学特性的研究.山西大学学报,2000,23(1):67~70
- 李叙凤,等.螺旋藻培养条件研究.食品与发酵工业,1999,25(4)
- Takahiro Miki, Takayuki Futatsuka. Dissolution behavior of environmentally regulated elements from steelmaking slag into seawater. ISIJ International, 2004, 44(4): 762~769
- Takahiro Miki. Physico-chemical approach for the eco-materialization of steelmaking slags. Materials Science Forum, 2003: 426~432

# 利用焦化废水脱除烧结烟气中二氧化硫的生态技术研究

张广彬 赵立华 苍大强 宗燕兵 刘建 杨明 唐卓 杨蕾

(北京科技大学冶金与生态工程学院,教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘要:** 主要提出了利用焦化废水脱除烧结烟气中二氧化硫的一种工业生态处理方法,实验表明该方法可使  $\text{SO}_2$  脱除率达到 95% 左右,同时能够有效处理焦化废水中的氨。

**关键词:** 焦化废水 烧结烟气 烟气脱硫 工业生态

## Experimental study on $\text{SO}_2$ removing from sintering flue gas with coking plant waste water

Zhang Guangbin Zhao Lihua Cang Daqiang Zong Yanbing

Liu Jian Yang Ming Tang Zhuo Yang Lei

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** An industrial ecology approach for  $\text{SO}_2$  removing from sintering flue gas with coking waste water was studied experimentally. Desulphurization ratio can reach 95% by using this approach. It also can effectively deal with the  $\text{NH}_3$  in coking waste water.

**Keywords:** coking waste water sintering gas desulphurization industrial ecology

### 1 引言

焦化废水和烧结烟气的处理一直是钢铁工业最头痛的问题,传统的处理工艺虽然能达到处理目的,但过程复杂,投入多,效果并不是很好。如何能够同时并且更好地处理两种废弃物便成了首要研究的问题。

采用生态的方法处理焦化废水和烧结烟气是实现低成本废水资源化的有效手段之一。将焦化废水与烧结烟气混合后,既可以处理掉焦化废水中的氨,又能解决烧结烟气的脱硫问题,达到既可处理污染,又能减少成本,实现“以废治废”。因此,该方法具有广阔的应用前景。

### 2 实验装置及方法

利用焦化废水脱除烟气中二氧化硫实验装置如图 1 所示,主要包括:主反应器、气瓶( $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{N}_2$ )及进气装置、进水装置、出口气体检测及收集装置。主反应器为一个类似于工业中喷淋塔的设置,材质为有机玻璃,上面开有进水口,下面设有进气口,同时塔顶与塔底分别设有出气和出水口,塔内径为 340 mm,塔总高

2000 mm,为焦化废水与烟气的反应提供了充足的空间和时间。喷淋装置采用工业压力雾化喷头,压力要求为 0.3 MPa,雾化效果好。反应气体分别由  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{N}_2$  高压气瓶供给,其纯度分别为气态  $\text{CO}_2$  99.5%,气态  $\text{SO}_2$  99.9%,气态  $\text{N}_2$  99.5%。烟气检测装置采用崂应牌 3012H 自动烟气检测仪进行含量检测。焦化废水采用唐山钢铁集团焦化厂的焦化废水。

实验工况及反应参数如表 1 所示。试验首先让配好的烟气进入气体混匀瓶,混合均匀后自喷淋塔下部进入反应器,同时观察在线成分分析仪显示的  $\text{SO}_2$  浓度变化,当  $\text{SO}_2$  浓度趋于平缓后,利用水泵将焦化废水从喷淋塔上部的雾化喷头喷入反应器。焦化废水与烟气在喷淋塔内逆流混合反应,吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ 。其尾气从喷淋塔顶部沿导气管引入气体收集装置,一方面利用水收集尾气中的挥发酚、氨氮和氰,另一方面防止尾气造成的污染。将烟气检测装置的探头插入收集装置之前的气体检测口中,对烟气成分进行在线分析。当实验结束后,从喷淋塔底部取出反应之后的焦化废水,进行化学分析。

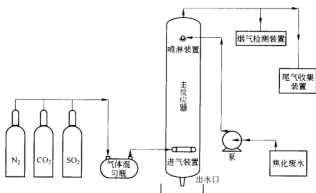


图1 实验装置流程图

表1 实验工况及反应参数

实验编号	N <sub>2</sub> 流量 <sup>①</sup> /m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub> 流量 <sup>②</sup> /m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	SO <sub>2</sub> 流量 <sup>③</sup> /L·h <sup>-1</sup>	焦化废水用量/L	反应时间/s	焦化废水温度/℃
1号	1.60	0.2	40	9	130	5
2号	2.5	0.3	18	9	150	2
3号	3	0.4	30	11	180	2
4号	2.5	0.2	18	10.5	270	30
5号	2.5	0.3	18	14	410	50
6号	3	0.32	20	10	360	70

①表中流量均指气体流量计的读数。

### 3 实验过程及结果讨论

#### 3.1 二氧化硫的处理效果

图2和图3分别给出了反应时SO<sub>2</sub>浓度以及脱硫率随化学反应时间变化典型曲线,其操作条件是焦化废水水温为30℃。SO<sub>2</sub>初始浓度为11398 mg/m<sup>3</sup>,反应平稳之后的浓度为729 mg/m<sup>3</sup>。图示表明,随着化学反应时间的增加,SO<sub>2</sub>的浓度明显降低。喷焦化废水脱除烟气中的SO<sub>2</sub>,其最大脱硫率可以达到93%以上。

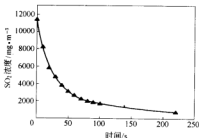
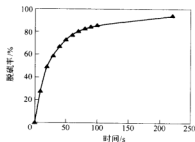
图2 SO<sub>2</sub>浓度随时间变化的典型曲线(30℃)

图3 脱硫率随时间变化的典型曲线(30℃)

图4和图5给出了SO<sub>2</sub>脱硫率随化学反应时间的变化,其操作条件为:焦化废水温度为50℃。SO<sub>2</sub>初始浓度为11415 mg/m<sup>3</sup>,反应平稳之后的浓度为310 mg/m<sup>3</sup>。图示表明,随着焦化废水和SO<sub>2</sub>化学反应时间的增加,SO<sub>2</sub>的浓度明显降低,SO<sub>2</sub>的脱硫率可以达到97%以上。

对比图2~图5,可以看出温度会对SO<sub>2</sub>的脱除产生影响。当温度是30℃:反应10s时,SO<sub>2</sub>浓度为8231 mg/m<sup>3</sup>,50s时SO<sub>2</sub>浓度为3115 mg/m<sup>3</sup>,稳定时浓度为729 mg/m<sup>3</sup>,最终脱硫率为93%;当温度提高至50℃,反应10s时SO<sub>2</sub>浓度为8003 mg/m<sup>3</sup>,50s时SO<sub>2</sub>浓度为3035 mg/m<sup>3</sup>,稳定时浓度

为  $310 \text{ mg/m}^3$ , 最终脱硫率为 93%。因此我们看出, 温度提高会使  $\text{SO}_2$  浓度降低, 使脱硫率提高。

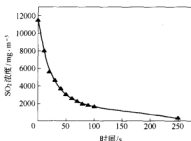


图4  $\text{SO}_2$  浓度随时间变化的典型曲线(50℃)

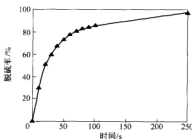


图5 脱硫率随时间变化的典型曲线(50℃)

### 3.2 处理后的焦化废水水质分析

本实验采用唐山钢铁集团焦化厂的焦化废水, 原水水质如表2所示。

表2 焦化废水原水水质指标

$\text{COD}_{\text{Mn}}$ /mg·L <sup>-1</sup>	氨氮 /mg·L <sup>-1</sup>	挥发酚 /mg·L <sup>-1</sup>	氰化物 /mg·L <sup>-1</sup>	pH值
3500~4000	340~370	540~560	0.3	8~9

对于处理过的焦化废水, 采用化学分析方法对其水质进行分析, 分析指标主要包括:  $\text{COD}$ 、氨氮、挥发酚和氰化物。化学分析方法均采用国标内指定的分析方法。分析结果如表3所示。

表3 处理后的焦化废水水质指标

实验编号	反应时水温/℃	$\text{COD}_{\text{Mn}}$ /mg·L <sup>-1</sup>	氨氮 /mg·L <sup>-1</sup>	挥发酚 /mg·L <sup>-1</sup>	氰化物 /mg·L <sup>-1</sup>	游离态 $\text{NH}_3$
1号	30	3480	323	453	0.15	未含有
2号	50	3520	287	523	0.12	未含有
3号	70	3640	353	481	未检测出	未含有

从表中我们可以看出,  $\text{COD}$  和氨氮的变化不是很大, 挥发酚和氰化物有所减少。焦化废水中的游离态氨已经全部和烟气发生作用, 因此未检测出游离态的氨。游离态的氨会转化为铵盐溶解于水中, 因此废水中的氨氮不会下降。

对于主反应器中排出的尾气, 本实验也进行了检测。

利用 3000 mL 水吸收其中的挥发酚、氰化物和氨, 同时利用同样的化学分析法检测。检测结果如表4所示。从表中可以看出, 气体中含有少量的有害物质, 但是同样没有游离态的氨。值得注意的是, 当焦化废水为 70℃ 时的反应, 氰化物会从焦化废水中挥发出来, 从尾气中跑掉。

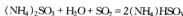
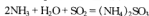
表4 尾气吸收的水水质指标

实验编号	反应时水温/℃	pH值	氨氮 /mg·L <sup>-1</sup>	挥发酚 /mg·L <sup>-1</sup>	氰化物 /mg·L <sup>-1</sup>	游离态 $\text{NH}_3$
1号	30	6	未含有	1	0.025	未含有
2号	50	6	未含有	0.9	未检测出	未含有
3号	70	6	未含有	0.5	0.26	未含有

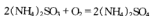
### 3.3 利用焦化废水脱除烟气中二氧化硫的机理分析

焦化废水中含有大量的氨, 它可以和烧结烟气中的  $\text{SO}_2$  发生反应, 达到脱硫的效果, 在脱硫的同时也脱除了焦化废水中的氨, 达到以废治废、以毒攻毒的目的。其反应机理如下<sup>[1,2]</sup>:

溶解于水中的氨在与烟气接触时, 与烟气中的  $\text{SO}_2$  发生反应生成亚硫酸铵, 亚硫酸铵进一步吸收烟气中的  $\text{SO}_2$  生成亚硫酸氢铵, 亚硫酸氢铵再与混合液中的氨水反应生成亚硫酸铵, 通过亚硫酸铵与亚硫酸铵不断的循环, 以及连续补入系统中的焦化废水, 不断吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ 。化学反应式为:



亚硫酸铵中的硫为不稳定的四价硫, 在一定条件下会重新分解成  $\text{SO}_2$  气体逸出, 要稳定脱除烟气中的  $\text{SO}_2$ , 需要将不稳定的四价硫转变成稳定的六价硫。控制一定的反应条件, 亚硫酸铵结合烟气中的氧就会转变成硫酸铵, 不稳定的四价硫转变成稳定的六价硫。具体反应式为:



## 4 结论

(1) 利用焦化废水可以很好地脱除烟气中的二氧化硫, 脱硫率在 95% 左右。

(2) 提高温度能使  $\text{SO}_2$  浓度降低, 使脱硫率提高。

(3) 该法能很好的去除焦化废水中的氨, 同时使挥发酚和氰化物下降, 但是不能处理焦化废水中  $\text{COD}$  和氨氮。

## 参考文献

- 刁水发, 王淑娟, 陈昌和. 温度对喷氨同时脱硫脱硝率影响的试验研究. 环境科学学报, 2004, (5): 841~845
- 周建宏, 甘艳, 曹煜, 宁平. 燃煤锅炉氨法烟气脱硫. 环境工程, 2005, 23(3): 49~50

# 化学混凝法去除高炉煤气洗涤水中悬浮物的研究

杨明 苍大强 宗燕兵 白皓 刘建 唐卓 杨蕾 张广彬

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘要:** 对化学混凝法处理高炉煤气洗涤水中的悬浮物进行了试验研究, 确定了混凝剂聚合氯化铝和絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM)的最佳加入量及相应的最佳沉淀时间。

**关键词:** 废水处理 高炉煤气洗涤水 化学混凝 悬浮物

## Study on the Suspended Solid in BF Gas Washing Waste Water Treated by Chemical Coagulation

Yang Ming Cang Daqiang Zong Yanbing Bai Hao Liu Jian Tang Zhuo  
Yang Lei Zhang Guangbin

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** The chemical coagulation method for BF gas washing waste water treatment was studied experimentally. The optimum dosages of PAC and PAM together with the best sedimentation time were obtained through experiments.

**Keywords:** waste water treatment BF gas washing waste water chemical coagulation suspended solid

## 1 引言

高炉煤气洗涤水是我国钢铁企业的主要工业废水之一, 具有水量大、水温高、悬浮物(主要污染物)含量高特点。目前我国仅有少数大型企业的高炉煤气洗涤水处理后的循环使用率达 90% 以上, 而大部分企业的废水都是采用沉淀池沉淀, 一部分循环使用, 一部分外排。因此, 通过试验找到一种合适的处理方法, 确定最佳实验条件和药剂用量, 来最大限度地去除煤气洗涤水中的悬浮物, 以达到循环使用的目的<sup>[1,2]</sup>。

## 2 试验条件和方法

### 2.1 试验条件

本试验采用唐山钢铁公司第二炼铁厂高炉煤气洗涤废水作为研究对象, 洗涤废水的参数如表 1 所示。

表 1 唐山钢铁第二炼铁厂 2 号高炉煤气洗涤水参数

项 目	悬浮物 /mg·L <sup>-1</sup>	水温 /℃	pH 值	总硬度(以 CaCO <sub>3</sub> 计) /mg·L <sup>-1</sup>
处理前数据	1700~2400	50~60	7.3~8.0	144~427
回用标准 <sup>[3]</sup>	≤30	≤41	6.5~9.0	≤450

### 2.2 试验设备与方法

本试验主要设备为 JBY-II 型絮凝搅拌仪, 如图 1 所示。



图 1 JBY-II 型絮凝搅拌仪

其技术指标为:

工作电压	220 V ± 10%	每根搅拌轴的最大搅拌容量	1000 mL
定时范围	0~99 h	外形尺寸	1000 mm × 500 mm × 720 mm
变速范围	60~300 r/min		
重量	50 kg		

取高炉煤气洗涤水 400 mL, 加入混凝剂和絮凝剂, 以 120 r/m 的转速快速搅拌 1 min, 再以 40 r/m 的转速慢速搅拌 10 min, 静置沉淀后取上层清液 300 mL, 采用重量法 (GB 11901—89)<sup>[4]</sup> 测定水中的悬浮物含量。

试验用药剂选择唐钢生产用的聚合氯化铝和聚丙烯酰胺 (PAM)。经初步试验确定, 聚合氯化铝和 PAM 分别配成浓度为 20 g/L 和 0.2 g/L 的水溶液。

### 3 试验过程与结果讨论

#### 3.1 单独使用聚合氯化铝时沉淀时间的确定

平行取 6 份水样 (各 400 mL), 每份水样中加混凝剂聚合氯化铝 2 mL, 在絮凝搅拌仪上以 120 r/m 的转速快速搅拌 1 min, 再以 40 r/m 的转速慢速搅拌 10 min, 分别静置沉淀 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、40 min, 取上层清液 300 mL, 测定其中的悬浮物含量。改变聚合氯化铝加入量为 1 mL 和 4 mL 重复以上试验两次。试验结果如图 2 所示。

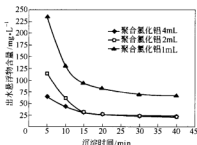


图 2 不同聚合氯化铝加入量时出水悬浮物含量与沉淀时间的关系

由图 2 可以看出, 在不同的聚合氯化铝加入量情况下, 出水悬浮物含量都随沉淀时间的增加而变小, 但当沉淀时间超过 15 min 时, 悬浮物含量都不再有大的变化, 因此在本试验条件下可以认为 15 min 为最佳沉淀时间。

#### 3.2 聚合氯化铝加入量对处理效果的影响

混凝剂用量的大小直接关系到处理成本, 同时对处理效果也有一定影响, 因此需要确定混凝剂的用量。

平行取 8 份水样 (各 400 mL), 分别加入混凝剂聚合氯化铝 0.5 mL、1 mL、1.5 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL, 在絮凝搅拌仪上以 120 r/m 的转速快速搅拌 1 min, 再以 40 r/m 的转速慢速搅拌 10 min, 静置沉淀 15 min, 取上层清液 300 mL, 测定其中的悬浮物含量。试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 当聚合氯化铝的加入量小于 3 mL 时, 出水悬浮物含量随聚合氯化铝加入量的增加而降

低; 当聚合氯化铝加入量超过 3 mL 时, 出水悬浮物含量随聚合氯化铝加入量的增加而略有升高; 当聚合氯化铝加入量为 3 mL 时, 出水悬浮物含量最低, 因此可以认为聚合氯化铝的最佳加入量为 3 mL (相当于每升高炉煤气洗涤水中聚合氯化铝的加入量为 150 mg)。

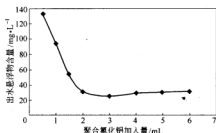


图 3 出水悬浮物含量与聚合氯化铝加入量的关系

得到以上试验结果的原因是: 当混凝剂聚合氯化铝加入量较少时, 混凝反应不充分, 水的胶体态未被破坏, 絮状体没有充分形成; 而当聚合氯化铝加入过量后, 水中逐渐形成新的胶体, 使絮状体沉淀更为困难, 导致出水悬浮物增加。

#### 3.3 PAM 加入量对处理效果的影响

为了加速沉淀, 缩短沉淀时间, 提高沉淀效率, 加入絮凝剂。一般情况下絮凝效果随着絮凝剂用量的增加而增强, 但絮凝剂的用量达到一定值时, 会出现峰值, 再增加用量时, 絮凝效果反而下降, 故在使用时要确定最佳效果的絮凝剂用量。

平行取 6 份水样 (各 400 mL), 每份水样中加混凝剂聚合氯化铝 3 mL, 再分别加入絮凝剂 PAM 0.5 mL、1 mL、1.5 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL, 在絮凝搅拌仪上以 120 r/m 的转速快速搅拌 1 min, 再以 40 r/m 的转速慢速搅拌 10 min, 静置沉淀 15 min, 取上层清液 300 mL, 测定其悬浮物含量。试验结果如图 4 所示。

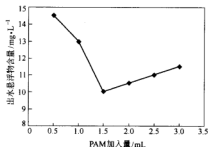


图 4 出水悬浮物含量与 PAM 加入量的关系

由图 4 可以看出, 出水悬浮物的含量随 PAM 加入量的增加也是先降低, 后增加, 具有和聚合氯化铝相似



的规律,但出水悬浮物含量与单独加入聚合氯化铝相比要低。当加入量约为 1.5 mL 时,处理效果最佳,出水悬浮物含量已经降低到 10 mg/L 左右,达到了回用标准的要求( $\leq 30$  mg/L),因此可以认为 PAM 的最佳加入量为 1.5 mL(相当于每升高炉煤气洗涤水中 PAM 的加入量为 0.75 mg)。

得到以上试验结果是因为 PAM 通过高分子的桥联作用,可以有效地把脱稳粒子联结在一起,增强絮凝效果。PAM 的加入量对大颗粒形成絮状沉淀影响较大, PAM 超过一定量时,混凝效果反而下降,出现浑浊现象,使所形成的絮体重新变成稳定的胶体,造成胶体再稳。

### 3.4 PAM 加入后最佳沉淀时间的确定

平行取 8 份水样(各 400 mL),每份水样中加混凝剂聚合氯化铝 3 mL 和絮凝剂 PAM 1.5 mL,在絮凝搅拌仪上以 120 r/m 的转速快速搅拌 1 min,再以 40 r/m 的转速慢速搅拌 10 min,静置沉淀,分别于沉淀时间为 2 min、3 min、4 min、5 min、6 min、8 min、10 min、12 min 时取上层清液 300 mL,测定其悬浮物含量。试验结果如图 5 所示。

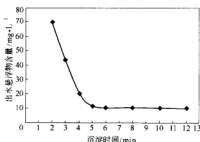


图 5 两种药剂同时加入时出水悬浮物含量与沉淀时间的关系

由图 5 可以看出,随沉淀时间的增长,悬浮物含量逐渐降低,但当沉淀时间超过 5 min 后,出水悬浮物含量变化不大,趋于稳定,可认为沉淀完全,因此认为 5 min 为最佳沉淀时间。

将图 5 与图 2 对比可知,当加入 PAM 后,沉淀时间大大缩短,由 15 min 变成了 5 min,沉淀效率提高。这是由于合适用量的 PAM 通过高分子的桥联作用,把脱稳粒子联结在一起形成较大的颗粒加速沉淀。

## 4 结论

(1) 唐钢高炉煤气洗涤水经过化学混凝处理后,出水悬浮物含量可降低到 10 mg/L,达到了回用标准的要求。

(2) 400 mL 唐钢高炉煤气洗涤水化学混凝处理聚合氯化铝最佳加入量为 3 mL, PAM 最佳加入量为 1.5 mL,相当于加入浓度分别为 150 mg/L 和 0.75 mg/L。

(3) 在试验条件下,单独加入聚合氯化铝时悬浮物的最佳沉淀时间为 15 min;同时加入聚合氯化铝和 PAM 后沉淀效率大大提高,最佳沉淀时间缩短为 5 min。

## 参考文献

- 1 王会. 高炉煤气洗涤水处理方法的研究. 环境保护科学, 2005, 31(128): 24~26
- 2 李元辉, 苏永徽, 邹宗树. 用氯化铝钙处理高炉煤气洗涤水实验研究. 工业水处理, 2004, 24(5): 39~41
- 3 国家质量监督检验检疫局. GB/T 19923—2005 城市污水再生利用 工业用水水质. 2005
- 4 国家环境保护局. GB 11901—89 水质 悬浮物的测定 重量法. 1989

# 高炉煤气洗涤水循环系统的水质障碍及对策浅析

尚海霞<sup>1,2</sup> 宋波<sup>1,2</sup> 李素芹<sup>2</sup> 熊国宏<sup>2</sup>

(1 教育部生态与循环冶金重点实验室 2 北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:** 对当前高炉煤气洗涤水系统主要水质障碍做了分析,同时简要阐述了结垢和黏泥的成因及相应的处理方法,可使高炉煤气洗涤水循环系统的结垢和黏泥问题有效缓解,并使高炉煤气洗涤水的浓缩倍数有效提高,节约水资源。

**关键词:** 高炉煤气 洗涤水循环系统 结垢 黏泥 腐蚀

## The Obstruction to the Quality of Cleaning Water in BF Gas and Relevant Countermeasure

Shang Haixia<sup>1,2</sup> Song Bo<sup>1,2</sup> Li Suqin<sup>2</sup> Xiong Guohong<sup>2</sup>

(1 Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education  
2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** On the basis of analyzing the main obstruction to the quality of cleaning water system in BF gas, the cause of scale and sludge formation in the system and the relevant countermeasure have been investigated. Scale and sludge in cleaning water system in BF gas can be settled effectively, condensing-times of cleaning water in BF gas can increase effectively and water resource will be saved.

**Keywords:** BF gas cleaning water circulation system incrustation sludge erosion

### 1 引言

在钢铁企业中,高炉煤气洗涤普遍用水作为冷却介质,因为水不但使用方便,价格低,而且热容量大,沸点高,化学稳定性好。但是由于高炉煤气洗涤水在循环系统中长时间反复使用,导致水温升高,水流速度变化,水分蒸发和各种无机离子和有机物质的浓缩,同时冷却塔和冷水池在室外受到阳光照射,风吹雨淋,灰尘杂物进入的影响,以及设备结构和材料等多种因素的综合作用,在运行过程中,与冷却水接触的壁表面上会附着各种沉积物,这些沉积物减少了冷却水管的过水断面,增大了水流阻力,降低了换热器的导热系数(或增大热阻),从而造成热交换器效率降低。另外,这些沉积物还会对设备产生腐蚀,损坏设备。

### 2 高炉煤气洗涤水循环系统的水质障碍

高炉煤气洗涤水在对高炉煤气进行直接洗涤的同时,混杂于煤气中的粉尘会进入水相,粉尘中的钙、镁、铁、锌等元素可部分溶解于水,这就会造成该循环水系统析出垢物和发生黏泥,形成水质障碍。据某钢厂报

道,曾在洗涤塔与文氏管相连接的桥管内、洗涤塔供水管内、喷水围管内、喷水嘴、水泵、冷却塔填料上和塔池等处,发生过严重的结垢和黏泥事故,有的管道堵塞达1/3,使循环水系统不能正常运行,影响炼铁生产。

#### 2.1 高炉煤气洗涤水循环系统的结垢问题

高炉煤气洗涤水在煤气洗涤过程中直接与烟气接触,带进大量悬浮物,如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及其他一些金属离子,这些离子留在水中,可能造成钙垢、镁垢、锌垢等。下面具体介绍一下它们的形成机理。

##### 2.1.1 钙垢和镁垢

当水被加热,水温不断上升并蒸发时,水中某些盐类的溶解度降低、浓缩,达到过饱和状态,那些难溶的或不溶的盐类离子就在器壁上析出,导致结垢现象发生。冷却水中的水垢一般都是具有反常溶解度的难溶或微溶盐类,它们具有固定晶形的无机物,按结晶的规律最容易在金属的传热面上析出,很硬,厚实且致密,大部分呈白色或灰白色<sup>[1]</sup>。钙、镁易于成垢正是由于这个特点引起的,即低温时它们的溶解度高,在高水温时,其溶解度反而降低。

### 2.1.2 锌垢

沸点为 907℃ 的锌蒸气,随煤气上升,到达温度较低的区域时冷凝(580℃)而再氧化。再氧化形成的氧化锌细粒部分附着于下降的炉料再次进入高温区,部分则附着于上升煤气的粉尘被带到炉外,还有一部分则随高炉煤气洗涤水进入循环水系统。在洗涤水 pH 较低时,部分 ZnO 溶入;当洗涤水曝气、pH 值上升时,它呈碱或碳酸锌的形式析出成垢<sup>[2]</sup>。

在高炉煤气洗涤水系统中,水垢沉积在换热器的换热表面上,它们会威胁和破坏工厂长期地安全生产,造成经济损失。换热器管壁上生成的水垢会阻碍换热器的传热,降低冷却的效果,消耗和浪费能量。严重时甚至使换热器堵塞,系统阻力增大,水泵和冷却塔效率下降,生产的能耗增加,产量下降。据报道,1.5 mm CaCO<sub>3</sub>垢将增加 10%~20% 的能耗,12 mm 的垢将增加 70% 左右的能耗,25 mm 的垢则可使设备效率下降 95%<sup>[3]</sup>。在输送冷却水的管道中,生成的水垢则会减小管路的截面积,降低冷却水的流量,甚至堵塞冷却水的通道,降低其冷却的效果,从而使铁产量降低。

### 2.2 高炉煤气洗涤水循环系统的黏泥腐蚀问题

高炉煤气洗涤水循环系统中,另一个较为严重的水质问题是黏泥沉积。黏泥包括污泥、腐蚀产物和生物沉积物,是由悬浮或生活在水中的物质沉降到传热表面上的沉积物。污泥以泥沙为主;腐蚀产物为设备腐蚀产生的金属氧化物,主要是氧化铁、氧化铜等;生物沉积物由微生物及其分泌物和残骸组成,为具有滑腻感的胶状黏泥或黏液<sup>[4]</sup>。

冷却水与空气接触,吸带空气中的灰尘、泥粒、微生物等形成黏泥,系统内黏泥积聚,造成腐蚀。

另外,还存在有害离子腐蚀。由于水的浓缩,氯化物浓度必然升高,氯离子不同程度地对碳钢、不锈钢产生腐蚀,尤其对后者危害更大。

最后,在循环冷却水系统中,由于水的温度和 pH 值适宜多种微生物的生长,水中微生物排出的黏液与泥沙形成黏泥附着在金属表面,与金属间因缺氧而使厌氧菌得以大量繁殖,在水温 30℃ 左右时繁殖最快,进而产生许多菌藻、黏泥和灰沙的混合物软垢,极大地影响了循环冷却水系统的传热效率和换热效果。而且这些微生物还可以分解水中的硫酸盐,产生 H<sub>2</sub>S,引起碳钢腐蚀。其腐蚀率一般 ≤ 0.125 mm/a。对铜、铜合金及不锈钢设备管壁的腐蚀率大于 0.005 mm/a。

## 3 高炉煤气洗涤水循环系统水质问题的解决对策

高炉煤气洗涤水循环系统的主要水质障碍是结垢

和黏泥严重。高炉煤气洗涤水处理的目的是为了保护换热器免遭损害。下面针对上述两种最主要的水质障碍——结垢和黏泥陈述相应的处理对策。

### 3.1 结垢控制措施

要使循环用水不出现结垢,最好使用软化水,但由于用水量,投资软化设备费用高,而且实施困难,在技术和经济上不合算,故在我国很少采用。高炉煤气洗涤水循环系统所结水垢多是碳酸盐类水垢,以碳酸钙为例,这是由于碳酸氢钙受热分解而生成难溶的 CaCO<sub>3</sub>: Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = CaCO<sub>3</sub> ↓ + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> ↑。下面主要讨论如何防止碳酸盐类水垢的析出。控制结垢的方法,大致有以下几类:

(1) 从冷却水中去除产生结垢的成分。水中 Ca<sup>2+</sup> 是形成 CaCO<sub>3</sub> 垢的主要原因,如能从水中除去 Ca<sup>2+</sup>,使水软化,则 CaCO<sub>3</sub> 就无法结晶析出。从水中去除 Ca<sup>2+</sup> 的方法主要有以下两种:

1) 离子交换树脂法。离子交换树脂法就是让水通过离子交换树脂,将 Ca<sup>2+</sup> 从水中置换出来并结合在树脂上,达到从水中除去 Ca<sup>2+</sup> 的目的。软化时采用的树脂是钠型阳离子交换树脂。硬水通过交换树脂,其中 Ca<sup>2+</sup> 等二价阳离子与 Na<sup>+</sup> 交换,并与树脂结合,从而从水中除去 Ca<sup>2+</sup> 等离子,使水软化。当树脂失去交换能力时,停止软化操作,并通入食盐水进行反冲洗,使结合在树脂上的 Ca<sup>2+</sup> 与食盐水中的 Na<sup>+</sup> 进行交换,让 Na<sup>+</sup> 重新结合在树脂上,原先结合在树脂上的 Ca<sup>2+</sup> 经交换后进入水中,随再生废水被排走,这个过程称为再生。软化、再生交替进行,就能得到所需要的软水。

软化反应式为:

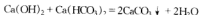
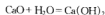


再生反应式为:



不过用离子交换法软化补充水,成本较高。此法只有在补充水质很差或必须提高浓缩倍数情况下采用。

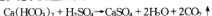
2) 石灰软化法。补充水未进入高炉煤气洗涤水循环系统之前,在预处理时就投加适量的石灰,让水中的 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与石灰在澄清池中预先反应,生成 CaCO<sub>3</sub> 沉淀析出,从而除去水中的 Ca<sup>2+</sup>。其反应式为:



投加石灰所耗的成本低。原水钙浓度高而补水量又较大的高炉煤气洗涤水循环系统常采用这种方法。但投加石灰时,灰尘较大,劳动条件差。如能从设计上改进石灰投加法,此法是值得采用的,尤其对暂时硬度大的结垢型原水更适用。

(2) 加酸中和法。降低 pH 值,稳定重碳酸盐。当补充水的碳酸盐硬度较大时,如欲改变循环用水中碳

酸化合物的组成,可向水中定期加酸(通常加硫酸)以中和水中的碳酸盐。因为加盐酸会带入  $\text{Cl}^-$ , 增加水的腐蚀性;加硝酸则会带入  $\text{NO}_3^-$ , 有利于硝化细菌的繁殖。化学反应如下:



加酸以后,碳酸盐硬度降至  $H_0$ , 非碳酸盐硬度升高。要求经加酸处理后满足以下条件:

$$H_0 \leq H'$$

式中  $H_0$ ——酸化后的补充水碳酸盐硬度;

$H'$ ——循环水碳酸盐硬度。

加入硫酸时,要使生成的  $\text{CaSO}_4$  浓度小于相应水时的溶解度。运行时应控制 pH 值大于 7.0, 一般为 7.2~7.8。加酸后  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度如达 400~2000 mg/L 时,沟道、水池应注意防腐。如用盐酸时,应注意  $\text{Cl}^-$  对设备的腐蚀性。为了保证处理效果,投药量应严格控制,并经常检测碳酸盐硬度、pH 值、水温、酸浓度等。

(3) 稳定处理法。此方法就是在循环水中加入某些化学药品,以防止  $\text{CaCO}_3$  的析出。常用的药品是聚磷酸盐,也可将聚磷酸盐与丹宁酸、木质素及淀粉等配合使用。聚磷酸盐是一种复杂磷酸盐的总称。其中最常用于工业水处理的是六偏磷酸钠,这种聚磷酸盐加入水中有很好的防垢效果。由实验数据测知:水中 1~2 mg/L 的聚磷酸盐,可有效地防止部分  $\text{CaCO}_3$  的析出。此外,可用于循环水中的磷酸盐还有磷酸三钠及过磷酸钙等。但在实际的运用过程中,用磷酸盐所能稳定的碳酸盐硬度是有限的。水中还会有沉淀产生,所以要配合适当的排污措施。

稳定处理中加入的药剂又称阻垢剂,此类药剂近年来发展很快,一些有机多元磷酸产品与无机磷酸盐相比,有良好的化学稳定性,不易水解,能耐较高温度,药剂用量小,而且具有缓蚀与阻垢的功能,是一类比较先进且有发展前途的药剂。目前所使用的稳定剂多为复合配方,如聚磷酸盐—有机磷酸盐—聚羧酸的复合配方,发展较快,应用也比较广泛。

考虑控制结垢方案时,要结合循环水量大小、要求如何、药剂来源等,因地制宜地选择控制方案。

### 3.2 黏泥清除及腐蚀控制

高炉煤气洗涤水循环系统在运行中由于人员操作实际情况复杂,即使采取了防止结垢的手段,也不能完全避免黏泥沉积。黏泥沉积会降低设备运行的经济性和安全性,必须及时清除。目前常用的清洗方法有以下几种:

(1) 高压水射流清除黏泥。高压水射流清洗近来发展迅速。此法简便、安全,不会引起腐蚀和环境污染,目前已得到广泛应用。

(2) 用清管器清洗。各种类型的清管器最早在英

国和日本开始应用,现在我国也可生产。采用清管器可清除全部的软质垢及腐蚀物,但使用受限,只能用于换热设备管程。

(3) 化学清洗。目前国内,化学清洗是清洗高炉煤气洗涤水循环系统黏沉积最常用的方法。按实施方式的不同,可分为浸泡法、喷淋法和循环法。一般多采用循环法,通常是被清洗的设备与循环泵、清洗槽用管线连接成正反向循环回路,使清洗液在其中循环,不断接触和冲刷沉积物,使之溶解排出。清洗液流速一般 0.2~0.3 m/s,清洗时间 4~8 h。常用无机酸清洗配剂,清洗温度控制在 60℃ 以下,酸洗终点以酸液浓度基本不变为参考。酸洗后应进行钝化处理,一般采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  做钝化剂,温度在 40~60℃,时间为 4~6 h。

(4) 不停车清洗。如果生产情况不允许停车而又必须进行清洗时,采用此方法。其工艺过程为:杀生剥离黏泥→排污→水洗→酸洗除垢除锈→水洗→预膜→运行。清洗一般要进行三天以上。特别注意此法一定要控制好酸液浓度,以免造成腐蚀。

(5) 杀菌灭藻。冷却塔的填料,因环境潮湿,温度适宜,水中微生物得以繁殖,构成生物黏泥造成危害。所使用的药剂有液氯、次氯酸钠、工业洗必泰、1227(季铵盐)等。除液氯每天投加一次,维持 4 h,余氯为 0.5~1.0 ppm 外,其他均为冲击式投加,一般 10~15 天投一次。

(6) 增设旁滤。为了保证循环良好运行,减少悬浮的杂质(一般要求  $S < 0.0020\%$ )。需要抽出一定量的水进行旁滤,选用的设备有机械过滤器或无阀滤池,后者运行稳定,易于管理且费用低。旁滤量按系统总量的 2%~5% 为宜<sup>[5]</sup>。

## 4 结束语

高炉煤气洗涤水在运行过程中,会带来结垢、腐蚀等问题,影响设备的正常运行与使用寿命,严重时造成计划外停产,因此缓蚀、阻垢、杀菌技术的研究显得尤为重要。水处理技术有效地提高了高炉煤气洗涤水的浓缩倍数,节约了有限的水资源,在保证设备正常运行的同时,也为工厂节约了大量的资金。

## 参考文献

- 陆柱,陈中兴. 水处理技术. 上海:华东理工大学出版社,2000
- 舒保华. 高炉煤气洗涤水水质的综合治理. 冶金动力,1996,(1):36~38
- 唐受印,戴友芝. 工业循环冷却水处理. 北京:化学工业出版社,2003
- 周本善. 高炉煤气洗涤水循环系统中的水垢及其控制. 腐蚀与防护,2006,27(1):26~31
- 张成岭. 循环冷却水处理概述. 河南化工,1994,(8):6~7

# 含锌高炉煤气洗涤水的新型复合水处理剂的开发

尚海霞<sup>1,2</sup> 李素芹<sup>1</sup> 宋波<sup>1,2</sup> 熊国宏<sup>1</sup> 荣冬梅<sup>1</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院 2 教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘要:** 对磷酸盐类、聚合物类、有机磷酸盐类、氨基酸类四种单剂阻垢效果进行了分析研究,并通过正交试验确定了六个复合配方。在此基础上对复合配方进行综合性能对比试验,得出了适合于高锌高炉煤气洗涤水的阻垢效果较好的配方。最后对复合配方的阻垢机理进行了分析。

**关键词:** 高炉煤气洗涤水 水处理剂 阻垢

## Development of the Composite Water Treatment Agents for the High-Zinc Washing Water for BF Gas

Shang Haixia<sup>1,2</sup> Li Suqin<sup>1</sup> Song Bo<sup>1,2</sup> Xiong Guohong<sup>1</sup> Rong Dongmei<sup>1</sup>

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing  
2 Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** 4 monomorphous water treatment agents on scale prevention were studied, and the 6 composite recipes were selected through orthogonal tests. The comprehensive performances of the recipes were compared and analyzed based on the tests, through which the optional recipe with good scale preventive effect in the cleaning water of BF gas is selected. Moreover, the scale preventive principles of the composite recipe are analyzed.

**Keywords:** cleaning water for BF gas water treatment agent scale prevention

## 1 引言

高炉煤气洗涤水循环系统的主要水质障碍是结垢和粘泥严重。某些高炉炉料中含有微量锌,它在冶炼条件下富集,产生 ZnO 进入煤气系统。在洗涤水 pH 较低时,部分 ZnO 溶入;当洗涤水曝气、pH 值上升时,它呈碱或碳酸锌的形式析出成垢<sup>[1]</sup>。这些污垢容易沉积在传热面上,影响传热的正常进行,使换热器效率下降,消耗和浪费能量。严重时使换热器堵塞,系统阻力增大,水泵和冷却塔效率下降,生产能耗增加,产量下降<sup>[2]</sup>。为了保证正常的生产进行,必须对高锌高炉煤气洗涤水进行水质稳定处理。

## 2 新型水处理剂的试验研究及结果分析

### 2.1 试验研究

评定水处理剂的相对阻垢性能即静态阻垢试验,最常用的方法是碳酸盐沉积法,本试验就采用这种方法。该方法是将以含有一定量碳酸氢根和锌离子的配制

水和水处理剂制备成试液。在加热条件下,锌离子会形成  $Zn(OH)_2$  或碳酸锌沉淀,达到平衡后测定水溶液中的锌离子浓度。锌离子的浓度越大,则该水处理剂的阻垢性能越好。静态阻垢试验所用的仪器是数显恒温水浴锅,其温度控制在  $80 \pm 1^\circ C$ 。测锌含量用的方法是 EDTA 络合滴定法。

本文所做的研究用的是标准配制水,先选出四种单剂做静态阻垢试验,比较这四种单剂的效果后,用正交试验确定几种配方,再从中选择目标阻垢率为 90% (药剂加入量小于  $40 \text{ mg/L}$  时)的配方为最终复合配方,开发出一种对锌垢能有效去除或防止的新型、高效、绿色的复合阻垢缓蚀剂。从根本上解决由于结锌垢而造成的停产检修事故,提高生产率,同时,还可提高企业废水回用率,节水降耗。

我们比较了各种阻垢剂的作用及效果后,从磷酸盐类、含 AMPs 磷酸盐聚合物、有机磷酸盐类、氨基酸类这四类中分别选取了一种阻垢剂,在本文中分别用单剂一、单剂二、单剂三、单剂四代替这四种药剂。实验室采用标准配制水对这四种单体药剂进行静态阻

垢试验<sup>[3]</sup>。试验结果如图1所示。

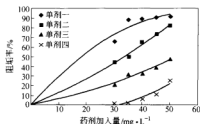


图1 阻垢率随药剂加入量的变化曲线

从图1可以看出,四种单剂的阻垢率趋势都是随加入量增加而升高,但阻垢率值大小却有很大差距。其中单剂一加入量大于35 mg/L时,阻垢率可达90%,且阻垢率稳定。试液中的垢少且是软垢,很容易被水流冲走,不易附着在器壁上。单剂二当加入量超过35 mg/L时,阻垢率可以达到50%以上,不过试液中产生的软垢较易除去。由于不同的阻垢剂之间可能的协同效应会使复配药剂的阻垢效果更好,因此可选为复配药剂的一种。单剂三和单剂四在加入量达到50 mg/L时阻垢率都不高,但试验也没有出现垢附着在容器壁的现象。考虑到药剂之间可能的协同作用以及这两种药剂价格较低、低毒,单剂四还可与生物降解这些性质,可以用来作为复配方案的单体药剂而使用。

从以上分析,可以得出如下结论:单剂一阻垢效果很好,可作为主要阻垢剂使用;单剂二阻垢效果较好,可作为主要阻垢剂,与其他药剂配合使用;单剂三阻垢效果一般,可能具有协同效应,可以考虑与其他的药剂进行复配;单剂四阻垢效果一般,但因其低毒、可生物降解、价格低廉,可以考虑与其他的药剂进行复配。

根据单剂的阻垢效果和各自的物化性质我们确定了六种方案。为了进一步确定每种方案的具体配比,进行了大量的对比分析试验。最后我们从每个方案中选出一到两种阻垢率比较高的作为一个配方,共找出六个相对阻垢效果较好的配方。试验结果如图2所示。

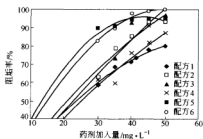


图2 阻垢率随复合配方加入量变化曲线

## 2.2 试验结果分析

由图2可以看出,各种配方在不同的配比情况下,对于标准配制水的阻垢率是不相同的。各配方对锌的阻垢率趋势是一样的,都随药剂加入量增大而升高。但是,各配方的阻垢效果却有很大差别。

其中,配方一药效不稳定,且总体阻垢率不高。因此,不选为最终复合配方。配方二在加入量为45 mg/L时,阻垢率超过90%,且趋势稳定。但药剂加入量超过了40 mg/L,所以该配方也不选为最终复合配方。配方三当加入量达到40 mg/L时,阻垢率已大于90%。且从图中可以明显看出,当加入量大于40 mg/L后,阻垢率稳定在90%以上,没有起伏。因此,该配方的药剂浓度有一定浮动不会对效果产生很大影响。在实验过程中,试样产生的垢很少,没有出现垢附着在瓶壁上的现象。所以,可以将该配方作为最终复合配方之一。配方四趋势较稳定,但总体阻垢率不高,没有达到预期90%的目标,所以不选为最终复合配方。配方五当加入量达到30 mg/L时,阻垢率已经非常接近90%。而且从五个实验点可以明显地看出当加入量达到一定程度时阻垢率稳定在一个相当高的水平,起伏非常小。因此该配方的药剂浓度小范围浮动不会对效果产生很大影响。在实验过程中,试样产生的软垢漂浮在水面上,易于除去。所以,该配方可以作为最终复合配方之一。配方六当加入量达到35 mg/L时,阻垢率已达到89.46%。特别是当加入量到40 mg/L以上,相应的阻垢率可达100%。该配方对锌垢的阻垢效果非常好,可以将该配方作为最终复合配方之一。

从以上分析可得出如下结论:配方三(单剂一:单剂二:单剂四(4:4:2))、配方五(单剂一:单剂二:单剂三:单剂四(2:2:5:1))、配方六(单剂一:单剂二:单剂三:单剂四(4:1:3:2))这三种配方可以作为最终方案选择,考虑到单剂三和单剂四价格相对低一些,配方五的加入量30 mg/L时就可以使相应的阻垢率接近90%,所以我们最终选定的配方为配方五(单剂一:单剂二:单剂三:单剂四(2:2:5:1))。

## 3 复合配方的阻垢机理分析

### 3.1 晶格畸变

水中产生的垢体一般都是无机盐类,具有离子晶格,其成长是按照严格顺序并按一定方向成长<sup>[4]</sup>。从图3中可以明显地看出,空白水样中的垢体是规则的晶体,成长具有一定的方向性,且垢层之间接触得较致密。但是,加入复合水处理剂的试样中的垢体已经不是规则的晶体,在电镜中可以清楚地看出垢体的晶界已经模糊,而且垢层之间有许多空洞。如图4所示。

其原因是氨基酸聚合物与有机磷药剂复配后,它

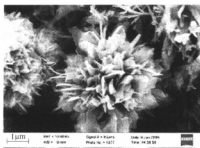


图3 空白水样垢样电镜图(放大 100000 倍)

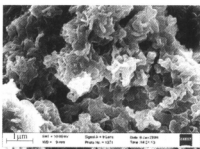


图4 方案五水样垢样电镜图(放大 100000 倍)

们当中的成分(如有机膦酸成分)物质会吸附到水垢晶体的活性增长点上与正离子螯合,抑制了晶格向一定的方向成长,因此使晶体歪曲,长不大,也就是说晶体被螯合分散剂的有机膦酸表面去活剂的分子所包围而失去活性,这种作用可阻止垢类晶体的沉淀。另外,部分吸附在晶体上的化合物,随着晶体增长而被卷入晶格中,使晶格发生位错,在垢层中形成一些空洞,使硬垢变软。这种水垢易被水流冲刷和分散,因此软垢增长到一定厚度就不再增长了,达到了阻垢的目的。

### 3.2 协同效应

从药剂单体的阻垢试验中可以看出,膦酸类加入量为 30 mg/L 时,阻垢率为 65.94%;含 AMPS 膦酸盐聚合物加入量为 30 mg/L 时,阻垢率为 44.54%;有机膦酸盐类加入量为 30 mg/L 时,阻垢率为 22.11%;氨基酸聚合物加入量为 30 mg/L 时,阻垢率为 1.40%。

而在配方五中,总药剂量为 30 mg/L 时阻垢率可以达到 89.46%。由此可以看出,复配方案阻垢率高的原因除药剂加入引起的晶格畸变机理以外,还很大程度上是由于药剂之间具有较好的协同效应。

### 3.3 增溶作用<sup>[5,6]</sup>

具有螯合作用的药剂能与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等金属离子形成稳定络合物,从而提高了水中垢体的晶析出时的过饱和度,即增加了垢体在水中的溶解度。另外,由于有机膦酸吸附在晶粒增长点上,使其畸变,即相对于不加药剂的水平来说,形成的晶粒要细小得多。从颗粒分散度对溶解度影响的角度看,晶粒小也就意味着垢体溶解度变大,因此提高了垢体析出时的过饱和度。

### 3.4 静电斥力作用

含 AMPS 膦酸盐聚合物含有膦酸基和有机膦成分。含膦酸基共聚物溶于水后电离出阴离子,这些离子有极强的吸附性能,吸附在无机盐的微晶以及一些杂质微粒上可以使微粒间带上相同的电荷而斥力增加,阻碍它们的碰撞聚结,使它们处于良好的分散状态,从而可以防止或减少垢物的形成。

## 4 结束语

在研究中,充分利用现有水处理药剂,进行药剂之间的复配研究,充分发挥它们的协同作用,以达到预期效果。因复配方案能发挥出较单一药剂更显著的阻垢性能,弥补单一药剂结构上的缺憾,是目前循环冷却水阻垢的主要方法,相信今后仍有更广阔的应用前景。

## 参考文献

- 舒保华. 高炉煤气洗涤水水质的综合治理. 冶金动力, 1996, (1): 36~38
- 唐受印, 戴友芝. 工业循环冷却水处理. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 郑淳之, 梅建. 水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 严瑞珏. 水处理剂应用手册. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 严莲荷. 水处理药剂及配方手册. 北京: 中国石化出版社, 2004
- 吴绍祖, 崔凤芝. 水质稳定剂. 兰州: 兰州大学出版社, 1993

# 新物化法处理焦化废水的方法探讨

周 静 李素芹

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘 要:** 简要介绍了目前处理焦化废水的方法和工艺, 并针对其治理的现状和存在问题, 提出一种“新物化法处理焦化废水”的技术, 阐述了其工艺原理和特点。

**关键词:** 焦化废水 生化处理 物化处理

## Discussion on Coking Wastewater Treatment with Novel Physicochemical Method

Zhou Jing Li Suqin

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** The method and technology used to treat coke wastewater are briefly reviewed in this article. A new physicochemical technique for treating coking effluent is proposed, and the technical mechanism and features are discussed.

**Keywords:** coking wastewater biochemical treatment physicochemical treatment

### 1 引言

焦化废水是煤制焦炭、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的高浓度有机废水。其组成复杂, 含有大量的酚类、联苯、吡啶、喹啉和喹啉等有机污染物, 还含有氰、无机氰离子和氨氮等有毒有害物质, 污染物色度高, 属较难生化降解的高浓度有机工业废水。如果直接排放, 对环境的污染十分严重。近几年由于环保要求的提高, 国家对焦化废水排放水质提出了更高的要求。《污水综合排放标准》(GB 8978—96)对焦化废水新改扩建项目要求:  $\text{NH}_3\text{-N} \leq 15 \text{ mg/L}$ ,  $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$ , 挥发酚  $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ , 氰化物  $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ , 油类  $\leq 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{BOD}_5 \leq 30 \text{ mg/L}$ , pH 值 6~9。其中尤其针对氨氮和 COD 的排放量进行了严格的限制, 因此, 焦化废水的达标排放问题一直没有得到有效解决, 其处理技术也成为了国内外废水处理领域的一大难题。

### 2 焦化废水处理技术的现状分析

#### 2.1 目前焦化废水的处理技术

随着环境科学的不断发展, 为了实现焦化废水的有效处理和综合利用, 越来越多的焦化废水处理技术已经被研究和推广。现有的焦化废水处理技术主要有以下几类:

##### 2.1.1 物理化学法

(1) 化学沉淀法: 采用化学沉淀剂  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 对焦化剩余氨水进行预处理<sup>[1]</sup>, 使得废水中氨氮的去除率高达 99% 以上, 达到国家排放标准。

(2) 混凝沉淀法: 向废水中加入混凝剂并使之水解产生水合配离子及氢氧化物胶体, 中和废水中某些物质表面所带的电荷, 使这些带电物质发生凝聚。目前国内焦化厂家一般采用聚合硫酸铁 (PFS), 助凝剂为聚丙烯酰胺 (PAM)。

(3) Fenton 试剂法<sup>[1]</sup>: 由  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  混合得到的一种强氧化剂, 由于其能产生氧化能力很强的  $\cdot\text{OH}$  自由基, 在处理难生物降解或一般化学氧化难以奏效的有机废水时, 具有反应迅速, 温度和压力等反应条件缓和且无二次污染等优点。

(4) 吸附法: 利用多孔性吸附剂吸附废水中的一种或几种溶质, 使废水得到净化。常用吸附剂有活性炭、磺化煤、矿渣、硅藻土等。这种方法处理成本高, 吸附剂再生困难, 不利于处理高浓度的废水。

##### 2.1.2 生化处理技术

现有的许多生物处理方法是传统的活性污泥法的基础上进行改进而发展起来的, 主要包括:

(1) 生物强化法。为了提高废水处理系统的处理能力, 向该系统中投加从自然界中筛选的优势菌种或



通过基因组合技术产生的高效菌种,以去除某一类或某一类有害物质的方法。

(2) 生物流化床。以砂、焦炭、活性炭这类颗粒材料为载体,水流自下向上流动,使载体处于流化状态,在载体表面生长、附着生物膜载体粒径一般为 1.0~2.0 mm。生物流化床兼有完全混合式活性污泥法接触所形成的高效率,以及生物膜法能够承受负荷变化冲击的双重优点,具有良好的处理效果。

(3) 固定化微生物法(简称 IMC)。通过化学或物理手段,将筛选分离出的适宜于降解特定废水的高效菌种,或通过基因工程技术克隆的特异性菌种进行固定化,使其保持活性并反复利用。

(4) 生物脱氮法。在我国, A/O 处理工程的实验室研究开始于 20 世纪 80 年代末。目前,人们对焦化废水生物脱氮的研究主要集中于 A-A-O 和序批式间歇反应器(SBR)工艺。与普通生化处理工艺相比,它不仅能够去除废水中的氨氮污染物,而且  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  等指标也有了改善。

## 2.2 现有处理技术分析

我国焦化废水处理主要存在的问题有:一些小型的焦化厂还建设污水处理设施;大多数的焦化厂废水处理不达标。国内外去除焦化废水中的  $\text{NH}_3\text{-N}$  和 COD 主要采用生化法,该方法可在单一的生物处理系统中有效去除焦化废水中的有毒物质(酚、氰等)。焦化废水是一种公认的难生物降解的工业废水,当前在工程上成功处理焦化废水的主要工艺是生物脱氮法,该工艺对氨氮和 COD 去除效果较好,但是仍存在一定的不足:

(1) 不仅对于难降解的有机物和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率较低,而且难以去除磷、氰等有毒有害物质,达不到排放标准的要求。据国家冶金局 1997 年的统计,90% 以上的焦化企业对焦化废水的处理效果不理想,难以达标排放<sup>[4]</sup>,其中最为突出的是生化出水的 COD 去除率一般在 80% 以下,氨氮去除率仅为 30% 左右<sup>[3]</sup>。宝钢引进了全套的日本工艺与设备,利用 A<sup>2</sup>/O 工艺处理焦化废水,合格率也仅有 85%<sup>[3]</sup>。

(2) 焦化废水属于低碳源的工业污水,生化法处理时还要不断补碳源;废水的可生化性很差,高浓度氨氮和酚、氰类物质对微生物细菌有严重的抑制作用,容易导致污泥的中毒现象,造成生物污泥中的菌种死亡。

(3) 生化法的处理工艺占地面积大,需要配备采用在生物处理过程中投加铁、活性炭等物化法以提高反应器中生物浓度和强化絮凝作用。

(4) 初期工程投资大,运行费用高。据报道,宝钢利用 A/O 工艺处理焦化废水,虽然实现了氨氮、COD 的达标排放,但该技术初期工程投资大,处理成本高达

6 元/ $\text{t}^{[3,5]}$ 。目前,成功应用于工业生产中的 A-O 工艺和 A-A-O 工艺,较之以前的生物脱氮工艺,操作费用和处理效果方面均有所改进,但仍存在操作费用偏高的问题。

(5) 生化污水处理过程会产生大量的活性污泥。污泥处置不仅费用高,而且处置不当便可能产生二次污染。当前生物污泥处理的设施配套和运行远远落后于污水处理,对生物污泥排放的监督管理也不如排放污水那样严格。生物污泥处置大体上为填埋、农用、排海、堆放和焚烧,这些途径都有造成二次污染的潜在危险。焚烧尽管可以避免其他方法可能形成的非点源污染及污染地下水的潜在危险,但是费用和能耗过高,且在焚烧时会造成对大气的二次污染。

由于焦化废水生化处理的投资较高,占地面积较大、运行费用也较高,加之对净化工段要求的严格,目前大部分企业迫于环保要求上了生物脱氮,但开工运行所需的必要条件就较难得到保证,仅上海宝钢等实力较强的企业可以承受。

物化处理法将多种方法联合使用以去除多种有机物,此类方法去除污染物效率高、运行稳定、简单易行。在焦化废水的处理中,天然膨润土能够有效地吸附焦化废水中的氨氮;粉末活性炭对 COD 的去除率可高达 98.5%;采用化学沉淀剂对焦化剩余氨水进行预处理,取得了较好的效果,其占地面积小、无二次污染,废水中氨氮的去除率高达 99% 以上,达到国家排放标准<sup>[1]</sup>;通过研究混凝澄清法在焦化废水处理中的应用,生产实践证明<sup>[1]</sup>,采用混凝澄清法对焦化生化后废水进行深度处理,能够去除 45% 的 COD、37% 的氰化物,达到较好效果。物化处理工艺初期投资少,运行费用低,降低了废水处理成本;工程占地面积小,操作简便,易于维护,运行稳定;克服了生化法产生大量生物污泥的特点。

## 3 新物化法处理焦化废水的应用实例和关键技术

四川川威集团<sup>[3]</sup>根据当前焦化废水治理技术的现状和存在问题,并结合自身实际,运用“物化法处理焦化废水及回用新技术”建立了一个日处理 1200  $\text{m}^3$  焦化废水及回用的示范工程,为集团解决了焦化废水处理 and 排放的难题。该示范工程自 2004 年 7 月正式运行以来,处理出水达到了相应的回用标准;经初步测算<sup>[3]</sup>,采用“物化法处理焦化废水及回用新技术”处理 1200  $\text{m}^3/\text{d}$  的焦化废水,处理成本比原生化法(6.0 元/ $\text{t}$ )降低 1.0 元/ $\text{t}$ ;处理后的焦化废水全部回用,而且节约了生化法处理需要补加的 3 倍左右的稀释用新鲜水。

实践证明,四川川威集团采用“物化法处理焦化废水及回用”新技术实现了“水不下河、废水零排放”的目标,达到了环境保护的目的。同时还降低了焦化废水

处理的投资及运行费用,而且使处理后的废水循环利用,节约了生产用水和水资源。这种新物化法处理技术不仅可促进水污染治理,保护生态环境,而且能缓解水资源的紧缺局面,收到一举多得的实际效果。

目前,大型钢铁企业焦化废水的总排放量大,毒性严重,经多年生化处理,出水难以达标排放,这就迫切需要寻求一种经济可行、运行稳定的处理工艺和技术。通过比较国内外各种焦化废水的处理技术,可以发现目前绝大多数的企业仅采用物化法对焦化废水进行预处理或者深度处理。我们在此提出“新物理化学法处理焦化废水”的思路:着力开发新型吸附剂和混凝剂,采用物化法对焦化废水进行全级处理。

新物化处理技术主要由絮凝和吸附过滤的技术工艺组成。开发新型带有复合基团的强效絮凝剂,对焦化废水进行预处理,去除其中苯酚等有机污染物和氨等有毒有害物质,并大幅度降低其氨氮和COD。近年来,新型复合混凝剂在焦化废水的处理中的应用得到广泛的研究。如已开发的一种专用混凝剂M180,该药剂不仅可去除废水中的悬浮物,还可有效去除焦化废水中的 $\text{COD}_\text{Cr}$ 、色度、 $\text{F}^-$ 和总 $\text{CN}^-$ 等污染物,使废水出水指标达到国家排放标准<sup>[1]</sup>。还可利用废弃物制备新型混凝剂:采用硫铁矿烧渣经酸浸、聚合等工序而制备成的一种化学性质稳定、易溶于水的碱式氯化硫酸铁的聚合物,同时含有一定量的铝、钙、镁、锌等高价离子<sup>[1]</sup>。由此可见,开发新型高效絮凝剂,提高其对焦化废水的处理能力,工艺操作简便,运行稳定,可以去除废水中难降解的有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ ,弥补生化法难于去除磷、氨等有毒有害物质的不足,达到排放标准的要求。

出水采用吸附过滤的方法处理,目前,普遍采用活性炭作为吸附剂来使用,虽然活性炭对COD的去除率很高,但其处理成本高,吸附剂再生困难,不利于处理高浓度的废水。因此,开发强效、廉价的吸附剂是处理技术的关键。如粉煤灰处理废水是近几年粉煤灰综合利用研究的热点之一。粉煤灰主要成分是二氧化硅和硅酸盐。用粉煤灰作为吸附剂深度处理焦化废水时,脱色效果好,对COD、挥发酚、油等的去除效果好,费用低。在实验室条件下,用粉煤灰作吸附剂净化处理

焦化生化出水废水的研究<sup>[1]</sup>指出,当粉煤灰添加量为1.5 g/100 mL和浸渍时间为20~25 min的条件下,处理后的废水除氨氮外,其他各项指标均可达到外排标准。开发新型吸附剂对絮凝出水进行强效吸附,使工艺达到经济可行性的目的,进一步降低出水水中的氨氮和COD等有害物质,并使其色度降低,保证处理后废水达到企业回用或排放标准。

新物化法处理过程中,采用新型强效絮凝剂和吸附剂循环交替处理焦化废水,去除水中挥发酚、氰化物、氨氮、COD等有毒有害物质,尤其要有效地去除磷、氨等污染物,降低废水的色度,使出水水质达到企业的回用或排放标准。下一步工作将致力于开发针对处理焦化废水的新型处理剂,将各种方法有机地结合起来,取长补短找到治理焦化废水的“最佳”方法,不断改善处理效果,达到经济效益、生态效益和社会效益的统一,最终实现社会的可持续发展。

#### 4 结语

(1) 新物化法处理焦化废水操作简单、经济,处理效果理想,可以减轻对环境的污染;

(2) 絮凝-吸附法处理焦化废水是一种新型切实可行的方法,应尽可能的利用废弃物制备新型吸附剂和混凝剂,变废为宝;

(3) 在利用物化法处理之后,应考虑将所产生的废物回收加以利用,尽量减少二次污染的产生;

(4) 采用新物化法处理焦化废水,可提高焦化废水的回用率,实现废水不下河、污染物最小化排放。

#### 参考文献

- 1 郑振晖,王红梅.焦化废水物化处理方法综述.化工科技市场, 2005, 10: 41~43
- 2 叶少丹,马箭,李义文,倪亚明.焦化废水生化处理研究进展.工业水处理, 2005, 25(2): 9~13
- 3 冯玉军,推卫平.物化法处理焦化废水及回用新技术.能源环境保护, 2005, 19(2): 39~42
- 4 王纬.焦化废水治理技术现状与进展.冶金环境保护, 1999, (4): 16~26
- 5 徐昌峰,钟梅英.新物化法处理焦化废水工业性试验.马钢技术, 2002, (2): 9~11

# 超声波—铁屑法处理焦化废水的研究

唐卓 苍大强 宗燕兵 白皓 杨明 杨蕾 张广彬 刘建

(北京科技大学冶金与生态工程学院,教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘要:** 利用超声波及联合曝气、投加铁屑等物理、化学法处理焦化废水,通过改变功率、声场因数、作用时间、曝气量等手段,研究废水中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、挥发酚等几种污染物的去除情况,为大规模工业试验打下基础。

**关键词:** 焦化废水 预处理 超声波 铁屑

## Study on the Treatment of Coking Wastewater by Ultrasonic Wave and Scrap Iron

Tang Zhuo Cang Daqiang Zong Yanbing Bai Hao Yang Ming Yang Lei  
Zhang Guangbin Liu Jian

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** A brief introduction of the reduce of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$  and hydroxybenzene in coking wastewater which was treated by ultrasonic wave or ultrasonic wave combined with aeration and scrap iron was given. And this will pave the road for the further commercial test.

**Keywords:** coking wastewater pretreatment ultrasonic wave scrap iron

## 1 引言

焦化废水主要产生于煤制焦炭、煤气净化以及焦化产品回收过程。其中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  和酚的浓度较高,有机物成分复杂,大多以芳香族及杂环化合物的形式存在,且含有氰化物等有毒物质,是一种极难处理的工业废水。现有的生化处理技术对酚、氰等污染物去除效果很好,但是  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  等达不到国家规定的外排要求。20 世纪 90 年代以来,国内外学者开始将超声空化效应应用于治理水污染方面的研究,尤其是在治理废水中的有毒、难去除有机污染物的研究方面已经取得了一些进展<sup>[1,2]</sup>。本文研究了在超声波作用下功率、声场因数、作用时间、曝气量等因素对焦化废水中有机物去除效果的影响,并讨论了超声波联合曝气、铁屑法作用于焦化废水污染物的去除效果。

## 2 试验方法

### 2.1 仪器设备及原材料

分析设备主要有岛津 AU7220 分析天平 1 台,721 分光光度计 1 台,分析常用烧瓶、蛇形冷凝管、碘量瓶等若干。

原材料主要有铸铁屑和焦化废水,焦化废水取自

国内某焦化厂,水质如表 1 所示。

表 1 原水水质指标

测定指标 项 目	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	氨氮浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	挥发酚浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH 值
1	4200	420	625	9.0
2	3600	300	550	7.8

试验设备如图 1 所示,主体反应设备为 UG-III 的一台超声波装置(中国科学院声学研究所研制)和两个石英玻璃反应器(内径 8 cm 和 10 cm,高 30 cm,有效容积 1000 mL),一个曝气装置组成。超声波装置由超声波发生器和带变幅器的超声换能器组成,频率为 20 kHz,电功率为 0~600 W 可调。换能器末端是直径为 10 mm 的钛质合金探头。

### 2.2 影响因素选取

为了能真实反映超声波对焦化废水中污染物的去除情况,试验中对于水样污染物的初始浓度和 pH 值等均不加以控制(保持原水水质指标不变)。但初始温度从出厂时的 60~80℃ 变为室温,处理过程中不控制水样温度。设计变动的试验因素如表 2 所示。

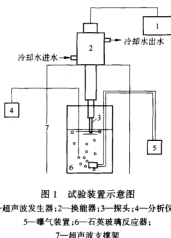


图1 试验装置示意图

1—超声波发生器;2—探头;3—换能器;4—分析仪器;

5—曝气装置;6—石英玻璃反应器;

7—超声波支撑架

表2 试验因素及水平表

因素	声功率 $P$ /W	作用时间 $t$ /min	声场因数 $A$ ①	曝气量 /L·min <sup>-1</sup>
水平				
1	70	30	$A_1$	0
2	130	60	$A_2$	0.9
3	180	90	$A_3$	1.5

①A为声场作用系数。主要是为了表示溶液体积、反应器形状等因素对实验结果的影响。具体参数如表3所示。

表3 声场因数A

参数	反应容器内径 $d$ /cm	溶液体积 $V$ /mL	探头插入液面深度 $h$ /cm
序号			
$A_1$	8	500	1
$A_2$	8	1000	1
$A_3$	10	500	1

## 2.3 分析方法

试验结果分析执行国标规定,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 分析检测采用 GB 11914—89 重铬酸盐法。  $\text{NH}_3\text{-N}$  采用 GB 7478—87 蒸馏和滴定法。挥发酚采用 GB 7490—87 中提及的 4-氨基安替吡啶直接光度法。pH 值采用型号为 pH-S-25 的 pH 计测量。温度采用量程为 0~100℃ 的温度计测量。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 超声波单独作用于焦化废水

试验中采取不曝气, 超声波单独作用于焦化废水。选取表 2 中前三个因素做正交试验  $L_9(3^3)$ , 每组条件做两个平行试验, 每个指标并行检测两次, 取平均值。结果表明, 考察指标不同时, 各因素的重要程度是不一

样的。如以  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率为考察指标时, 各因素的重要性顺序依次为: 声功率 > 作用时间 > 声场因数, 最佳工艺参数为  $P_3 t_3 A_1$ ; 以  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率为考察指标, 各因素的重要性顺序依次为: 作用时间 > 声功率 > 声场因数, 最佳工艺参数为  $P_3 t_3 A_3$ ; 以挥发酚去除率为考察指标, 各因素的重要性顺序依次为: 作用时间 > 声场因数 > 声功率, 最佳工艺参数为  $P_3 t_3 A_3$ 。综合考虑三个考察指标, 可以看出最佳工艺参数为高功率( $P_3$ )、长的处理时间( $t_3$ )时, 污染物的去除效果好, 故确定最佳工艺参数为  $P_3 t_3 A_1$ , 即超声波电功率为 300 W ( $P_3$ )、处理时间为 90 min ( $t_3$ ) 和声场因数为  $A_1$  ( $A_1$  具体描述见表 3)。

### 3.2 超声波和曝气联合作用于焦化废水

在超声波单独作用时的最佳工艺参数条件下(即超声波电功率为 300 W、处理时间为 90 min 和声场因数为  $A_1$ ), 改变曝气量, 测定处理前后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  和挥发酚的含量变化。不同曝气量下污染物的去除率如图 2 所示。

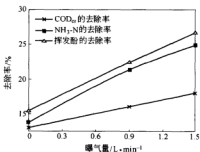


图2 不同曝气量下污染物去除率变化曲线

由图 2 可知, 三种污染物的去除率均随着曝气量的增加而提高, 但是提高的程度不同, 具体表现为挥发酚去除率的提高程度大于  $\text{NH}_3\text{-N}$  大于  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。也就是说, 曝气量的增加对废水中挥发酚的去除结果影响最明显, 对  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除结果的影响次之, 对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的处理效果影响相对弱一些。

污染物去除率的提高, 是因为当曝气时水中的微小气泡(即空化核)大量增加, 在超声作用消耗空化泡的同时由曝气不断的提供空化核。与没有曝气时超声波单独作用相比, 超声 + 曝气联合作用使得水样中的空化核浓度升高, 超声空化效果加剧, 因而提高了污染物的去除率。

三种污染物去除率提高的同时, 又表现出提高的程度不同。主要是因为挥发酚、 $\text{NH}_3\text{-N}$  均为易挥发气体, 曝气时易挥发的污染物随气体溢出, 污染物转移到空气中, 水中的污染物浓度降低。

### 3.3 几种处理方法的对比分析

试验中还对以下三种情况做了对比分析:试验 1, 超声波+曝气+铁屑法处理焦化废水;试验 2, 超声波+曝气处理焦化废水;试验 3, 超声波处理焦化废水。保持超声波电功率 300W 和声场因数  $A_1$  不变, 以  $COD_{Cr}$  为考察指标。三种情况下的废水中污染物去除率如图 3 所示。

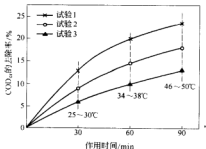


图3 单独作用与联合作用污染物去除率变化对比

图3中竖直虚线表示处理时间为 $t$  ( $t=30\text{ min}, 60\text{ min}$ 和 $90\text{ min}$ )时的水样温度, 水样温度的升高是由于超声波能量在传导过程中衰减, 产生的热能使探头升温, 影响水样温度的变化。处理时间越长, 水样温度越高。高温的水样有利于挥发类污染物挥发, 但是因为温度升高会引起水样蒸汽压的升高, 更易于蒸汽进入

空化泡, 结果对空化泡的内破裂起到缓冲作用, 降低空化强度, 减弱处理效果, 因此图中的曲线斜率(表示去除速率)随温度升高而减小。

由图3可以看出, 超声波+曝气+铁屑法处理焦化废水时效果好于另外两种情况, 此时  $COD_{Cr}$  的去除率可达24% (作用时间为90 min)。这是因为, 曝气产生的大量气泡加剧超声波空化作用的同时, 也增加了超声波空化过程中产生的活性·OH和 $H_2O_2$ 的量, 促进了铁屑法处理效果。超声波、投加铁屑和曝气三者相互影响, 增强了处理效果。若以 $NH_3-N$ 和挥发酚为考察指标, 其试验结果与以 $COD_{Cr}$ 为考察指标类似。

### 4 结论

(1) 在本试验条件下, 较低的温度, 较大的超声波功率有利于废水中污染物的去除。

(2) 超声波+曝气处理焦化废水时, 曝气量的增加对废水中挥发酚的去除结果影响较明显。

(3) 超声波+曝气+铁屑法处理焦化废水效果较好。

### 参考文献

- 贺启环, 刘昭刚. 超声波处理废水有机污染物的机理及应用. 污染防治技术, 2003, 12(4): 129-131, 185
- Okouchi S, Nejima O, Arai T. Cavitation-induced degradation of phenol by ultrasound. Water. Sci. Technol., 1992, 26(9-11 Water Qual. Int. 92 Pt 5): 2053-2056

# 焦化废水用于熄焦的环境影响研究

刘建 苍大强 宗燕兵 白皓 杨明 唐卓 张广彬 杨蕾

(北京科技大学冶金与生态工程学院,教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘要:** 采用焦化废水熄焦可以降低水耗,减少焦化废水处理成本。为检验这种做法的环保可行性,本文首次通过实验室试验模拟焦化废水熄焦过程,测量熄焦后的水质和有害气体成分,并与国家相关排放标准做了对比,分析了这种熄焦方法的排放合理性,并提出了改进意见。

**关键词:** 焦化废水 熄焦 环境影响

## Study on the Environmental Impact for Coke Quenching with the Coking Plant Wastewater

Liu Jian Cang Daqiang Zong Yanbing Bai Hao Yang Ming Tang Zhuo  
Zhang Guangbin Yang Lei

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** The process of coke quenching with the coking plant waste water was accepted in some steel enterprises in China for that it is saving fresh water and reducing cost in treating the waste water. It was first time stimulated in the laboratory for the consideration of environment protection. The gas and liquid phase emission were tested and the rationality of the process was analyzed by the comparing the prescriptive value of the related environment regulations. Some advice was proposed based on the experimental results.

**Keywords:** coking waste water coke quenching environmental impact

## 1 引言

焦化废水主要产生于煤制焦炭、煤气净化以及焦化产品回收过程,其中含酚类、氰化物、多环芳烃化合物及氮、氧、硫的杂环化合物等有毒有害和难降解有机化合物,是一种极难处理的工业废水<sup>[1,2]</sup>。由于其难处理、危害性大,目前国内有些钢铁企业纷纷用焦化废水来代替清水进行熄焦,以达到降低废水处理成本、减少废水排放和节约清水的目的。然而针对焦化废水熄焦后排出的废气、废水可能存在的潜在危害,国内外都还未有相关研究。本文主要介绍通过实验室焦化废水熄焦模拟实验,初步确定焦化废水熄焦后排出污染物成分和数量,进而分析讨论这种熄焦方法的环保可行性及提出改进意见。

## 2 试验部分

### 2.1 仪器设备及原料

试验用仪器设备主要有小型熄焦炉(特制)1座

(如图1所示),塑料耐腐蚀离心泵1台,空气压缩机1台,K型热电偶2个,应用3012H型自动烟尘(气)测试仪1台,721型分光光度计1台,岛津AU220分析天平1台,水银温度计1个,25 L盛水水桶2个。原材料有焦炭若干、焦化废水若干、块煤若干和各规格排水管。

### 2.2 废水水质

试验废水取自国内某焦化厂,其废水水质指标如表1所示。

表1 国内某焦化厂焦化废水水质

测定指标 项目 <sup>①</sup>	COD <sub>Cr</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	氨氮 /mg·L <sup>-1</sup>	挥发酚 /mg·L <sup>-1</sup>	氰化物 /mg·L <sup>-1</sup>	pH值
1	3862	342	552	0.42	9.0
2	3414	328	506	0.28	8.6
平均值	3638	335	529	0.30	8.8

①项目中的1和2指测得焦化废水原水水质的两个值,由于焦化废水水质变化大,最终的取值为1和2的平均值。

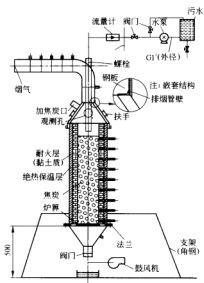


图1 特制小型模拟熄焦炉

## 2.3 试验方案

(1) 焦炭的加热: 首先用木材点燃少量煤, 经短时

间后炉中温度达到 600℃ 后, 投加焦炭, 待焦炭温度达到 900℃ 以上后, 开始喷水熄焦。

(2) 熄焦水流速选择: 考虑到试验条件, 经多次重复实验, 最终选取 0.2 L/s 的流速作为试验时熄焦水的流速。

(3) 清水熄焦试验: 分别用 1 kg、2 kg、3 kg、4 kg、5 kg 焦炭进行清水熄焦试验, 测定熄焦后的水中 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、挥发酚浓度和排出气体中的 SO<sub>2</sub> 含量。

(4) 焦化废水熄焦试验: 分别用 1 kg、2 kg、3 kg、4 kg、5 kg 焦炭进行焦化废水熄焦试验, 测定熄焦后的水中 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、挥发酚、氰化物浓度和排出气体中的 SO<sub>2</sub>、挥发酚、氰化物的含量。

(5) 分别对比清水和焦化废水熄焦结果, 焦化废水熄焦后水质和原水水质、熄焦后排出的 SO<sub>2</sub> 与国家相关排放标准。

## 3 试验结果讨论及分析

### 3.1 清水熄焦试验

清水熄焦条件下, 不同质量焦炭熄焦后的排放结果如表 2 所示。

表2 不同焦炭量下的清水熄焦试验结果统计

测定指标	熄焦后水质						气 体		熄焦时间 /s
	COD <sub>Cr</sub>		氨 氮		挥发酚		SO <sub>2</sub>		
	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·m <sup>-3</sup>	排出量 /mg·kg <sup>-1</sup>	
焦炭量 / kg									
1	115.7	52.1	1.56	0.70	0.273	0.12	134	17.3	20.3
2	121.4	51.6	2.19	0.93	0.315	0.13	180	13.7	22.5
3	137.2	48.0	1.81	0.63	0.424	0.15	201	13.7	26.7
4	146.2	49.3	2.36	0.80	0.454	0.15	226	13.8	30.1
5	153.6	47.6	2.88	0.89	0.481	0.15	237	12.8	32.3
平均值		49.7		0.79		0.14		14.3	

### 3.2 焦化废水熄焦后的试验

用焦化废水熄焦条件下, 不同质量焦炭熄焦后的结果统计如表 3 和表 4 所示。

表3 不同焦炭量下焦化废水熄焦试验后水质结果统计

测定指标	水 质								pH 值
	COD <sub>Cr</sub>		氨 氮		挥发酚		氰化物		
	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	
焦炭量 / kg									
1	3474	- 623 <sup>(1)</sup>	318	- 64.6	501	106	0.265	0.13	8.4
1	3510	- 512	320	- 60.0	505	96	0.262	0.15	8.5

续表 3

测定指标	水 质								pH 值
	COD <sub>Cr</sub>		氨 氮		挥发酚		氰化物		
	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	变化量 /mg·kg <sup>-1</sup>	
焦炭量 / kg									
2	3321	-507	300	-56	463	106	0.18	0.19	8.6
2	3204	-716	298	-61.1	455	122	0.175	0.22	8.8
3	3123	-515	285	-50.0	428	101	0.43	-0.13	9.0
3	3189	-419	278	-53.2	430	92	0.425	-0.12	8.8
4	3095	-434	272	-50.4	412	94	0.462	-0.13	8.9
4	3020	-540	274	-53.4	403	110	0.456	-0.14	9.0
5	2984	-471	260	-54.0	384	104	0.523	-0.16	8.6
5	2868	-524	254	-55.1	375	105	0.531	-0.16	8.8
平均值		-526		-55.8		104		0.15	8.7

注:表中负值表示减少。

表 4 不同焦炭质量下焦化废水熄焦试验后气体排放结果及熄焦时间统计

测定指标	气 体							熄焦时间/s
	SO <sub>2</sub>		氰化物		挥发酚		熄焦后 温度/℃	
	浓度 /mg·m <sup>-3</sup>	排放量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度×10 <sup>2</sup> /mg·L <sup>-1</sup>	排放量 /mg·kg <sup>-1</sup>	浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	排放量 /mg·kg <sup>-1</sup>		
焦炭量/kg								
1	347	49.3	0.014	1.844	0.624	82.1	118	21.2
1	375	49.0	0.016	1.94	0.601	72.8	120	21.5
2	466	46.2	0.014	1.843	0.586	53.8	126	24.9
2	483	46.8	0.015	1.35	0.536	48.1	128	25.6
3	602	43.5	0.012	1.20	0.482	48.4	130	28.6
3	585	43.1	0.010	1.02	0.486	49.7	132	29.6
4	641	44.1	0.012	1.15	0.423	40.4	138	32.5
4	632	43.0	0.011	1.04	0.403	38.1	140	31.7
5	658	43.3	0.012	1.10	0.385	35.2	134	34.2
5	651	44.3	0.013	1.23	0.396	37.4	136	34.9
平均值	544	45.3	0.013	1.33	0.492	50.6	130	

### 3.3 试验结果分析

清水熄焦和焦化废水熄焦时所需时间的对比如图 2 所示。熄焦时间是指焦炭温度由 900℃ 经熄焦降为 100℃ 所需的时间。可以看出,同样条件下,焦化废水熄焦时间比清水熄焦时间要长一些。这是因为焦化废水成分复杂,黏度大,冷却效果比清水差所导致的。

焦化废水熄焦后水中 COD<sub>Cr</sub>、挥发酚、氨氮含量变化分别如图 3~图 5 所示。可以看出,熄焦后水中的 COD<sub>Cr</sub>、挥发酚、氨氮含量都比原水中的相应含量低。这是因为熄焦过程中相当一部分废水吸热变成水蒸气排出,其中物质浓度应该因为浓缩而增加。然而试验结果表明 COD<sub>Cr</sub>、氨氮和挥发酚浓度反而降低,这是因

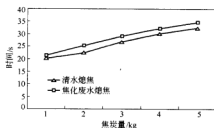


图 2 不同水质熄焦时间随焦炭量变化曲线

为熄焦过程中水处于几百度的高温环境,其中的 COD<sub>Cr</sub> 在高温条件下被分解,而挥发酚和氨氮在高温条件下挥发出来,使得熄焦后水中 COD<sub>Cr</sub>、挥发酚和氨氮



总量减少很多,使得在出水量也减少的情况下,浓度仍然比原水有所降低,表3中的数据也说明了这一点。

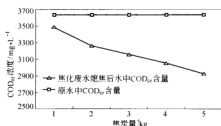


图3 焦化废水熄焦后水中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量随焦炭量变化曲线

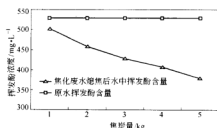


图4 焦化废水熄焦后水中挥发酚含量随焦炭量变化曲线

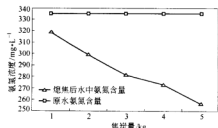


图5 焦化废水熄焦后水中氨氮含量随焦炭量变化曲线

由表3可知,试验条件下,熄焦后的水中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  最低浓度为  $2868 \text{ mg/L}$ ,挥发酚最低浓度为  $375 \text{ mg/L}$ ,氨氮最低浓度为  $254 \text{ mg/L}$ 。熄焦后水质各指标最低值与国家污水排放标准<sup>[3]</sup>对比如表5所示。

表5 熄焦后水质各指标最低值与国家污水排放标准对比

项 目	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	氨氮 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	挥发酚 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
熄焦后水质指标最低值	2868	254	375
GB 8978—1996 二级	300	25	0.5
GB 8978—1996 三级	1000		2

由表5可以看出,熄焦后的水质指标值远高于国家污水排放标准中的规定值。

由图3~图5还可以看出,随着焦炭量增加,熄焦后水中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、挥发酚、氨氮浓度也随着降低,这是

因为焦炭量越大,熄焦过程中在流速一定的情况下,焦化废水在熄焦炉中停留的时间越长,受高温环境的影响,其中的物质降低的就越多,因而最后出水中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、挥发酚和氨氮的浓度也就越低。

由表2和表4可知,清水熄焦后,每1 kg 焦炭约可产生的  $\text{SO}_2$   $14.3 \text{ mg}$ ;用焦化废水熄焦,每千克焦炭约可产生的  $\text{SO}_2$   $45.3 \text{ mg}$  ( $0.0453 \text{ kg/t}$ )。氟化物  $1.33 \text{ mg}$ 、挥发酚  $50.6 \text{ mg}$ 。在国家环保总局于2003年4月发布的《清洁生产标准—炼焦行业》<sup>[4]</sup>中,对于  $\text{SO}_2$  排放量的要求如表6所示。

表6 气体污染物产生指标(《清洁生产标准—炼焦行业》)

指 标	一级/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	二级/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	三级/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$
$\text{SO}_2$	装 煤	$\leq 0.01$	$\leq 0.02$
	推 焦	$\leq 0.01$	$\leq 0.015$
	焦炉烟道	$\leq 0.035$	$\leq 0.105$

焦化废水熄焦约可产生  $0.0453 \text{ kg/t}$  的  $\text{SO}_2$ ,对比表5中的相关标准可知  $\text{SO}_2$  排放超过要求指标。对于挥发酚和氟化物目前没有相关标准,但是它们都对环境和人类有害,应尽量控制排出量或者对排出物进行有效处理。

## 4 结论与建议

根据实验室结果:

- (1) 焦化废水熄焦时间比清水熄焦时间要稍长。
- (2) 焦化废水熄焦后水中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、挥发酚、氨氮含量降低,但还不到国家相关排放标准。
- (3) 焦化废水熄焦后排出气体中的  $\text{SO}_2$  量超过国家相关标准,同时含有一定量的挥发酚、氟化物等对环境有害的物质,存在二次污染,需要进一步对它们进行处理。也可以在焦化废水用于熄焦之前对其进行稀释、预处理,降低污染物在废水中的浓度,使熄焦后的排放物达到国家相关排放标准。
- (4) 焦化废水熄焦如果不采取有效措施抑制二次污染,该方法从环境保护角度来讲是不可行的。

说明:本实验是在实验室条件下进行的,与现实实际熄焦过程稍有不同,所以实验结果可能存在一定偏差。

## 参考文献

- 1 张观琴. 焦化废水的危害程度评价. 北方环境, 2005, 30(1): 90~92
- 2 梁治学. 低水分熄焦在炼焦生产中的应用. 燃料与化工, 2005, 23(2): 17~18
- 3 国家环保总局. GB 8978—1996 中华人民共和国污水排放标准, 1996
- 4 国家环保总局. HJ/T 126—2003 清洁生产标准 炼焦行业, 2003

# 高炉矿渣高掺量制造矿渣硅酸盐水泥的探讨

胡胜斌<sup>1,2</sup> 王习东<sup>1</sup>

(1 北京科技大学 2 宣钢水泥厂)

**摘要:** 对用高炉渣高掺量制造矿渣硅酸盐水泥进行了探讨。利用碱激发、硫酸盐激发提高矿渣活性的原理,在现有生产工艺条件下,变动部分组分,对提高水泥中矿渣的掺入量进行试验。试验结果表明利用该技术可以显著提高水泥中矿渣的掺入量,矿渣 32.5 水泥矿渣掺量达到 50%,砌筑 22.5 水泥达到 65%,所生产的水泥完全符合国家标准。在实验室试验的基础上进行了工业试验,所生产的水泥经检验合格。

**关键词:** 高掺量 矿渣 水泥 探讨

## The Study of Producing Slag-Portland Cement with Mixing Large Amount Blast Furnace Slag into It

Hu Shengxiao<sup>1,2</sup> Wang Xidong<sup>1</sup>

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Cement Mill of Xuanhua Steel)

**Abstract:** Producing slag-Portland cement with mixing blast-furnace slag into it was studied in this paper. Using the principle of increasing slag activity with alkali excitation and sulfate excitation, the experiments were done to increase the mixing amount of slag under the present conditions and changing some components. The result showed that the mixing amount of slag in Portland cement increased remarkably using the technology. The mixing amount of slag could be reached 50% in 32.5 Portland cement and 65% in 22.5 masonry cement. The cement totally measured up to the National Standard. The industrial experiments were done on the basis of which were done in the lab, the cement produced in the plant was eligible when measuring.

**Keywords:** high filling amount slag Portland cement study

## 1 引言

宣钢水泥厂隶属宣钢,有着丰富的矿渣资源。由于水泥生产工艺原因,我厂水泥熟料的生产成本很高(每吨熟料的成本为 220 元左右而每吨矿渣的进厂成本为 10 元),而目前宣钢的生产规模在不断的扩大,矿渣的排放量也随着增加,如果不及时合理的利用则需占用许多耕地,因此提高水泥中的矿渣掺入量不但能降低水泥生产成本,而且对于解决矿渣堆放造成的环境污染问题也有重要意义。

## 2 工艺原理

普通的气冷矿渣没有或只有很小的胶凝性质。粒化高炉渣(水淬渣)本身也只有几乎可以忽略不计的胶凝作用(水硬性),但是如有某些合适的活化剂的存在,则除了含硅较高的矿渣(酸性渣)以外,都能呈现出显著的胶凝性(水硬活性)。活化剂种类很多,可以是熟石灰、水泥熟料、碱、碱金属或钙、镁的硫酸盐等。矿渣

活化技术就是以矿渣这一特性为依据的。

矿渣高掺量生产矿渣硅酸盐水泥技术,就是在我厂现有生产工艺条件下,变动部分组分,利用当地的工业副产品,根据矿渣—熟料—石膏体系水泥水化机理和原材料的物理化学特性,利用碱激发、硫酸盐激发提高矿渣的活性,使其潜在水硬活性最大限度地发挥出来,最终提高矿渣掺量的技术。

在生产中,将我厂生产的硅酸盐水泥熟料、宣钢炼铁厂的矿渣(炉前冲渣或渣场的泡渣)、副产石膏进行配比后,采用共同粉磨的工艺,将混合的物料入球磨机粉磨成成品水泥。

## 3 实验

### 3.1 实验原料

水泥熟料	我厂回转窑烧制的硅酸盐水泥熟料
矿渣	宣钢炼铁厂的冲渣和泡渣
石膏	当地某生产 HF 的化工厂的副产石膏

上述材料的化学成分如表 1 所示。

表 1 实验材料的化学成分 (%)

项 目	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	fCaO	SO <sub>3</sub>	loss	不溶物	总 量
熟料	65.05	21.86	2.18	3.02	4.45	1.30		0.92	0.62	99.40
矿渣	38.28	32.97	9.74	1.93	13.98			1.10	0.71	98.53
石膏	35.63	2.43	0.74	0.98	0.62		38.4		20.19	99.07

注:石膏采用工业副产石膏,不溶物较多。

根据水泥熟料的化学成分计算熟料的矿物组成及各率值如表 2 所示。

表 2 熟料的矿物组成及各率值

矿物组成/%				熟料率值		
C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	饱和比 KH	硅率 N	铝率 P
58.15	18.82	6.67	9.18	0.90	2.93	1.47

### 3.2 实验室实验

#### 3.2.1 实验方法

用化验室 500 mm×500 mm 的实验小磨,将熟料、矿渣、石膏按一定的配比准确称量,然后入磨进行粉磨,每批料的物料总重量为 5 kg,粉磨时间为 42 min。实验的配比如表 3 和表 4 所示。

表 3 矿渣 32.5 水泥实验的物料配比

编 号	水泥品种	熟料量/%	矿渣量/%	石膏量/%
A1	32.5	50	45(冲渣)	5
A2	32.5	50	45(泡渣)	5
A3	32.5	45	50(冲渣)	5
A4	32.5	45	50(泡渣)	5

续表 3

编 号	水泥品种	熟料量/%	矿渣量/%	石膏量/%
A5	32.5	40	55(冲渣)	5
A6	32.5	40	55(泡渣)	5

表 4 砌筑 22.5 水泥实验的物料配比

编 号	水泥品种	熟料量/%	矿渣量/%	石膏量/%
B1	22.5	35	60(冲渣)	5
B2	22.5	35	60(泡渣)	5
B3	22.5	30	65(冲渣)	5
B4	22.5	30	65(泡渣)	5
B5	22.5	25	70(冲渣)	5
B6	22.5	25	70(泡渣)	5

检验方法:矿渣 32.5 水泥按照 GB/T 1344—1999 标准检验;砌筑 22.5 水泥按照 GB/T 3183—2003 标准检验;比表面积按照 GB/T 8074—1987《水泥比表面积测定方法(勃氏法)》检验。

#### 3.2.2 实验室实验结果

按照表 3 和表 4 的配比实验结果如表 5 和表 6 所示。

表 5 矿渣 32.5 水泥的实验结果

编 号	比表面积 /m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>	凝结时间/h		安定性	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
		初凝	终凝		3 天	28 天	3 天	28 天
A1	340	3:30	4:10	合格	3.8	9.1	14.1	46.2
A2	338	3:45	4:20	合格	3.4	8.0	13.0	42.1
A3	335	4:00	4:40	合格	3.5	8.3	13.6	41.0
A4	330	4:00	4:35	合格	3.0	7.6	12.1	36.2
A5	328	4:15	5:05	合格	3.1	7.7	12.7	38.1
A6	322	4:10	4:50	合格	2.8	6.1	11.5	33.2

表 6 砌筑 22.5 水泥的实验结果

编 号	比表面积 /m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>	凝结时间/h		安定性	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
		初凝	终凝		7 天	28 天	7 天	28 天
B1	338	4:25	5:10	合格	4.9	7.2	15.6	33.0
B2	331	4:20	5:00	合格	4.0	6.1	12.6	27.0
B3	330	4:40	5:25	合格	4.4	7.0	13.3	29.1
B4	325	4:45	5:30	合格	3.8	6.0	11.1	23.7
B5	321	5:05	5:50	合格	4.1	5.9	11.2	25.4
B6	310	5:15	6:00	合格	3.5	5.2	9.8	21.2

### 3.3 工业性试验

根据实验室实验的结果,我们在厂内的一条小生产线上分两次进行了48小时的工业实验,分别生产矿渣32.5水泥和砌筑22.5水泥各200 t。为了防止水泥出现质量问题,将实验品在入仓后和其他几条生产线的水泥进行了混合,然后出厂,以保证本次实验的水泥不影响出厂水泥。

在本次实验中,矿渣全部使用冲渣,取样后随厂内

的出磨检验同步进行,以减少实验的误差。

配比和实验结果如表7和表8所示。

表7 实验配比和厂实际生产配比

项 目	熟料/%	矿渣/%	石膏/%
实验矿渣 32.5	45	50	5
实际生产 32.5	55	40	5
实验砌筑 22.5	30	65	5
实际生产 22.5	40	55	5

表8 工业实验结果

项 目	比表面积 /m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>	凝结时间/h		安定性	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
		初 凝	终 凝		3天/7天	28天	3天/7天	28天
实验 32.5	320	3:50	4:30	合格	3.4(3天)	8.0	13.1(3天)	39.0
生产 32.5	336	2:45	4:00	合格	3.3(3天)	7.8	13.2(3天)	41.8
实验 22.5	312	4:45	5:20	合格	4.0(7天)	6.9	13.4(7天)	28.7
生产 22.5	328	4:00	4:55	合格	4.2(7天)	7.0	13.0(7天)	29.9

## 4 实验结果的分析 and 讨论

### 4.1 实验室实验结果的分析

从表7和表8中可以看出,利用工业副产石膏后,矿渣掺入量在50%和65%可以生产满足厂内控制指标的矿渣32.5水泥和砌筑22.5水泥(厂内控指标是指3天/7天及28天强度在国标的基础上留出20%~30%的富余强度)。同时,随着矿渣掺入量的增加,早期强度和后期强度都在规律性的降低。说明对水泥强度的影响因素中,熟料占主要地位,矿渣占次要地位。利用激发剂,按照传统的生产工艺,在一定范围内可以激发出矿渣潜在的活性,增加水泥中矿渣的掺入量。

实验中显示,使用冲渣和泡渣,水泥的强度变化很大。说明矿渣的质量对水泥的性能影响较大。矿渣的质量主要取决于化学成分和水淬成粒情况,我国各钢厂矿渣的化学成分的大致范围为SiO<sub>2</sub> 30%~36%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8%~15%, CaO 35%~49%, MgO 2%~12%, 系CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO玻璃质。不同的水淬方式对矿渣成粒质量及活性影响较大。炉前冲渣,水淬成粒好,玻璃体含量高,含量85%~95%,析晶少,矿渣中的晶体主要组成为C<sub>2</sub>AS、CS、CAS<sub>2</sub>和C<sub>2</sub>S,水硬活性好。我公司的矿渣的成分在表1中已列出,活性比较好。泡渣由于冷却温度降低,放置时间长,高炉渣析晶增加,部分炉渣变为重矿渣,玻璃体含量下降很多,活性降低幅度较大。而且,由于玻璃体含量少而重矿渣含量增加,导致易磨性较差。

对于水泥的凝结时间,冲渣和泡渣的影响区别不大,因为凝结时间主要取决于石膏中的SO<sub>3</sub>含量和熟

料中的C<sub>3</sub>A的含量。

### 4.2 工业实验结果分析

根据实验室的数据结果,工业实验的配比均在实际生产的基础上降低了10%的熟料,增加了10%的矿渣。由于增加了矿渣的量,导致易磨性下降,按照原来的台时产量进行下料,比表面积有所下降,对于早期强度和后期强度略有影响,但仍然满足厂内控指标的要求。初凝时间和终凝时间比正常生产长了一个小时左右,但仍在国家标准范围内,对一般施工没有影响,但对于要求凝结时间短、赶工期的工程则不太适用。

利用副产石膏生产高矿渣掺量水泥的工艺与原来生产矿渣水泥的生产工艺基本相同。但由于矿渣掺入量的提高,矿渣变为主要组分,矿渣易磨性较差,因此,应该在粉磨工艺上采取一定措施,合理地调整磨机的球级级配、控制入磨物料粒度、矿渣水分以及采用高细磨装备技术等。

用该技术生产水泥时,最好选用开路磨技术生产,因为开路磨所粉磨的物料微观颗粒级配较好。产品的比表面积矿渣32.5水泥控制在330~350 m<sup>2</sup>/kg之间,砌筑22.5水泥控制在320~340 m<sup>2</sup>/kg之间。这样既保证了产品的质量又不影响磨机的台时产量。

## 5 结论

(1) 利用该技术可以显著提高矿渣的掺入量,矿渣32.5水泥矿渣掺量达到50%,砌筑22.5水泥达到65%;成本降低了21元/t。

(2) 该技术应用后,最好选用开路磨工艺生产水泥,并将水泥比表面积控制在320~350 m<sup>2</sup>/kg;

(3) 利用该技术生产的水泥完全符合国家标准;

(4) 冲渣活性优于泡渣的活性, 因此, 建议生产中尽量使用炼铁厂的冲渣;

(5) 该技术在我厂生产中应用效果良好。

1994 (内部资料)

2 唐明述, 杨南如, 等译. 水泥和混凝土化学, 第 3 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1984

### 参 考 文 献

1 岳云德. 特种水泥及工业废渣利用. 中国建筑材料科学研究院.

# 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取生产核桃壳滤料的试验研究

沈建军 李素芹 熊国宏 苍大强 杨新鑫

(北京科技大学冶金与生态工程学院,教育部生态与循环冶金重点实验室)

**摘要:**以核桃壳为原料,采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取生产核桃壳滤料。通过单因素实验对生产核桃壳滤料的性能影响因素:萃取温度、压力、时间等因素进行研究,并确定最佳条件。试验结果表明,在温度 45℃,压力 35 MPa,时间 2 h 的条件下,生产的滤料活性、除油及去污能力强。

**关键词:**滤料 核桃壳 超临界 CO<sub>2</sub>

## Study on Generation of Smashed Shell Filtration by Supercritical Carbon Dioxide Extraction

Shen Jianjun Li Suqin Xiong Guohong Cang Daqiang Yang Xinxin

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing;  
Ecology and Recycling Metallurgy Key Laboratory, National Ministry of Education)

**Abstract:** Smashed shell filtration was made by smashed shell which is raw material using supercritical carbon dioxide extraction. The temperature, pressure and time of influence factors were studied by single factor experimentation, and the optimizing condition were extraction temperature 45℃, extraction pressure 35 MPa, extraction time 2 h. The result of the experiment showed that the activity of filter media and the removal efficiency rate of oil and decontamination were strongest.

**Keywords:** filter media smashed shell supercritical carbon dioxide

## 1 引言

核桃壳是一种具有回收利用价值的副产品,其组成为:灰分 0.663%,水分 9.59%,苯醇抽出物 3.71%,木质素 38.05%,纤维素 30.88%,半纤维素 27.26%<sup>[1]</sup>,可用来制备活性炭、作过滤材料、提取其中的木质素等。过去核桃作为干果销售,其果壳难以回收利用,现在出现了核桃的深加工工艺,一是取仁或取仁后加工饮料等,二是制油,而大量集中的核桃壳却被丢弃或被焚烧,造成资源的极大浪费。仅就云南而言,核桃壳的年产量高达 5.14 万 t<sup>[2]</sup>,每年加工取仁后核桃壳被当作燃料烧掉,利用价值极低。因此加强对核桃壳的综合利用,避免核桃壳资源的浪费,生产附加值高的产品,不仅可以有效处理固体废弃物,而且能够变废为宝,作为二次资源重新利用。

核桃壳滤料是选用优质山核桃壳加工而成,适用于石油、炼化企业的水处理装置,其优点是硬度高、耐磨损、抗压性能好(抗压力为 23.4 kgf)、化学性能稳定(不宜在酸、碱中溶解)、截污能力强(吸附率为 27%~50%)、亲水性好、抗油浸、密度略大于水、易反洗(反冲

洗强度低、可直接采用滤前水反冲洗运行成本低、管理方便)、滤料不易结块、不易腐烂、易再生永不更换(每年只需补充 5%~10%)。在油田水处理中使用果壳滤料远远优于其他滤料<sup>[3]</sup>。其效果显著,是环保设备理想的填充材料。作为一种新型污水净化材料,与石英砂滤料相比,核桃壳滤料具有以下特点:化学性能稳定,硬度高、耐磨损、抗压性能好;吸附截污能力强,亲水性好,抗油浸;密度略大于水,反冲洗容易,因此在油田含油污水处理中得到了广泛的应用。

目前,核桃壳滤料的制备只是简单的蒸煮活化,其吸附性不强,处理废水的效果有限,而且需要频繁的反洗。因此,我们采用了超临界 CO<sub>2</sub> (SCF-CO<sub>2</sub>) 进行萃取、活化核桃壳滤料,使其具有强吸附性、高活性等特点。超临界 CO<sub>2</sub> 是指温度和压力处于临界点以上的流体,它既不同于气体,也不同于液体和固体,CO<sub>2</sub> 的临界点(31.1℃, 7.39 × 10<sup>6</sup> Pa<sup>[4]</sup>),是最常用的超临界流体。SCF-CO<sub>2</sub> 被广泛应用于化工、食品、医疗<sup>[5]</sup>等行业的萃取工艺。首先,由 SCF-CO<sub>2</sub> 能像有机溶剂一样溶解许多化合物,这样就可萃取核桃壳中的油类物质了。其次,SCF-CO<sub>2</sub> 黏度小、扩散性好,传质速率高。再次,

SCF-CO<sub>2</sub> 表面张力极低,便于表面渗透,进入核桃壳颗粒中活化微小孔径,使其活度增加、吸附效率高。另外,SCF-CO<sub>2</sub> 具有较低的临界温度和适当的临界压力,在临界点附近微小的压力变化就可引起有机物溶解度的变化,因而可通过减压使 CO<sub>2</sub> 和溶质迅速完全的分离,这样分离出的物质和加压后的 CO<sub>2</sub> 回收重复使用。

## 2 试验材料与试验方法

### 2.1 试验装置及工艺流程

HA121-50-05 型超临界 CO<sub>2</sub> 萃取设备,试验装置及工艺流程如图 1 所示。

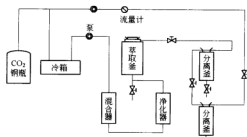


图 1 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺流程图

### 2.2 滤料的制作

选用优质山核桃壳为原料,经破碎、风旋、抛光、筛分后,选择粒度为 1.651—0.912 mm(10—18 目)之间的颗粒进行试验。

将选好的 200 g 颗粒投入萃取釜中,对萃取釜、分离器、贮罐分别进行加热或冷却,当系统各部分达到设定温度后,开启 CO<sub>2</sub> 钢瓶,从 CO<sub>2</sub> 钢瓶出来的 CO<sub>2</sub> 气体经净化器净化后进入冷箱(—5℃)液化后,由高压调频柱塞泵送入混合器预热,经净化再进入萃取釜,升压到预定设置值使 CO<sub>2</sub> 成超临界流体,对核桃壳中的油脂进行萃取 CO<sub>2</sub> 经分离减压与萃取物分离后循环使用。

### 2.3 滤料的生产工艺参数确定

以比表面积、孔体积和孔径为考核标准,进行单因素实验,选择最优标准工艺条件。滤料的比表面积、孔体积和孔径采用氮吸附法测定比表面积及孔径分布,使用北京精微高博科技开发中心研制的 JW-K 型孔径分布及比表面积测定仪。

#### 2.3.1 温度对滤料的影响

将 200 g 核桃壳装入萃取釜中,在 35 MPa 的压力,40—60℃ 的温度下萃取 2 h 后,测其比表面积、孔体积

和孔径,得到温度与比表面积、孔体积、平均孔径的关系图(图 2)。

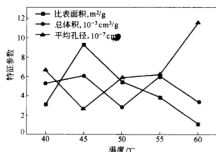


图 2 温度与比表面积、孔体积、平均孔径的关系图

从图 2 可以看出,在一定的压力下,随着温度的增加,其比表面积是先增加后减少的,因此出现了最大值,也就是在 45℃ 其比表面积最大。这是因为在超临界条件下,温度的增加会加速 CO<sub>2</sub> 分子的运动,这样有利于萃取的效果,也就增加了微孔的数量,其比表面积就增加了。当达到一定的温度时,再增加温度会使超临界下的 CO<sub>2</sub> 的密度减小,而超临界 CO<sub>2</sub> 的溶解能力与其密度一定压力范围内成比例的,当其溶解能力降低了,结果就是比表面积降低。根据比表面积与孔径的关系可知:随着比表面积的增加,其孔径是减小的。因此,平均孔径是先减小后增加的趋势。而且总孔体积也是在 45℃ 是最大。因此,从图 2 可以看出,温度在 45℃ 时,萃取效果最好。

#### 2.3.2 压力对滤料的影响

将 200 g 核桃壳装入萃取釜中,在 45℃ 的温度,25—45 MPa 的压力下萃取 2 h 后,测其比表面积、孔体积和孔径,得到温度与比表面积、孔体积、平均孔径的关系图(图 3)。

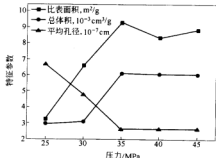


图 3 压力与比表面积、孔体积、平均孔径的关系图

从图3可以看出,在一定的温度下,随着压力的增加,其比表面积和总体积是逐渐增加的,但增到一定的程度其变化不是很明显,同时平均孔径也是在减小,但减小到一定程度也不是很明显。这是因为随着压力的增加,超临界  $\text{CO}_2$  的密度会随之增加,使得萃取率提高。但压力增加到一定程度时,萃取压力高,流体密度增大,  $\text{CO}_2$  流体在萃取釜中流速很慢甚至会停留,结果扩散系数减小影响传质,萃取率的增幅就会减缓,因此形成微孔增势变缓。因此,由图3可看出,当压力在35 MPa时,萃取效果最佳。

### 2.3.3 时间对滤料的影响

通过一些试验并根据滤料的比表面积、平均孔径和总孔体积等参数得出,随着萃取时间的增加,滤料的性能有明显的改善,但是增到一定时间其效果的增加也出现不明显的现象。综合考虑成本和效果的因素,最终确定的时间是2 h为宜。

由以上试验结果表明生产滤料的最佳工艺参数为萃取温度为45℃,萃取压力为35 MPa,萃取时间为2 h。

## 3 滤料性能及应用结果分析

根据以上的试验所确定的最佳条件进行滤料的生产,并用自制的滤料1号和常规方法生产的滤料2号各性能参数比较如表1所示。

表1 本试验滤料与常规滤料性能参数比较

滤料	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ $\text{cm}$
1号	9.30	$6.11 \times 10^{-3}$	$2.62 \times 10^{-7}$
2号	2.06	$1.76 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-7}$

由表1可以看出,用超临界  $\text{CO}_2$  生产的滤料无论是在比表面积还是在总孔体积上都是常规生产滤料的4倍以上,说明用超临界  $\text{CO}_2$  生产的滤料其活性很强,

而且过滤污水能力强。这样就很好的提高了滤料的性能,可以减少滤料的更换次数,也就减少了处理污水的成本。

根据以上的试验我们对污水进行除油、去污试验,用自制的滤料1号和常规方法生产的滤料2号处理后的水进行比较,其中原水的油含量和浊度分别为54.1 mg/L、83.12 NTU。结果如表2所示。

表2 本试验滤料与常规滤料除油、去污比较

滤料	油含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	浊度/NTU
1号	3.70	1.76
2号	8.32	6.11

由表2可知,在除油、去污方面,自制滤料也明显优于常规滤料。

## 4 结论

(1) 利用超临界  $\text{CO}_2$  生产滤料的最佳条件为:萃取温度为45℃,萃取压力为35 MPa,萃取时间为2 h。

(2) 在活性方面,用超临界  $\text{CO}_2$  生产滤料是常规滤料的4倍以上;在去污方面、除油方面也是明显的优于常规滤料。

(3) 实现了核桃壳资源化再利用,充分体现了以废治废,变废为宝的循环经济理念。

## 参考文献

- 李海潮,刘守新.高得率果壳活性炭的研制.林业科技,2001,26(5):42-44
- 莫树门,张裕农.漂渍泡核桃壳制造活性炭试验.云南林业科技,1997,(1):54-61
- 李冰.大庆油田采油二厂含油污水处理回用工艺研究.[硕士学位论文].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2001
- Tan C S, et al. Desorption of ethylacetate from activated carbon by supercritical carbon dioxide. Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27: 988-991



# 圆管内纳米流体强制对流传热性能研究

杨蕾 白皓 苍大强 宗燕兵 金翼

唐卓 杨明 刘建 张广彬

(北京大学)

**摘要:** 探讨了  $\text{TiO}_2$ -水纳米流体的制备方法和管内强制对流传热性能,实验采用金红石型纳米二氧化钛粉体,在实验室制得比较稳定的纳米流体,并模拟工业实际情况,研究了在不同浓度和  $Re$  的条件下,纳米流体作为冷却介质对冷却壁传热效果的影响,并对其机理进行了分析。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$  纳米流体 浓度  $Re$  传热性能

## Research on the Thermal Transport Property of $\text{TiO}_2$ Nanofluid

Yang Lei Bai Hao Cang Daqiang Zong Yanbing Jin Yi Tang Zhuo

Yang Ming Liu Jian Zhang Guangbin

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** In this paper, the preparation method of  $\text{TiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  nanofluid and its thermal transport property are studied. In this research, rutile nanopowder was used to obtain a kind of steady nanofluid in laboratory. The effect of the nanopowder in the fluid on the thermal transport property of cooling wall was studied in the condition of different concentrations and different Reynolds numbers. Finally, the mechanism of these effects was analysed.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$  nanofluid concentration Reynolds number thermal transport property

## 1 引言

传统的高温工程中一般采用水作为冷却介质,但在某些特殊的超高温部位,水的冷却效果有时已经不能满足设备的要求。因此,开发研究一种可以用来代替水的强化冷却介质对提高冷却效率,节约能源和资源都有十分重要的意义。

自 20 世纪 90 年代以来,研究人员开始探索将纳米材料技术应用于强化传热领域,研究新一代高效传热冷却技术。日本东北大学的 Masuda<sup>[1]</sup>,美国的 Choi<sup>[2]</sup>,Eastman<sup>[3]</sup>,Lee<sup>[4]</sup>以及普渡大学的 Wang, Xu<sup>[5]</sup>等分别研究了 Cu-水、Cu-机油、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -水、 $\text{SiO}_2$ -水、 $\text{TiO}_2$ -水等系统对传热的影响,实验证明,在冷却介质中加入纳米颗粒,可以较大幅度地提高传热系数,强化冷却效果。

由于攀枝花钢铁研究院纳米材料工程中心已经实现纳米粉体的工业生产,且有一定的质量保证,所以在本实验中,采用其生产的金红石型纳米二氧化钛粉体,配制稳定的多相流体,在实验室的小型冷却壁中应用,测量其传热特性,分析影响其传热的因素和条件。

## 2 纳米流体的制备

### 2.1 制备原理

与传统的液-固混合物相比,虽然由于纳米颗粒很小,颗粒的布朗运动等因素使粒子难以沉淀,但在纳米颗粒的悬浮液中,由于颗粒表面的活性使它们很容易团聚在一起,形成带有若干弱连接界面的较大团聚体<sup>[6]</sup>。因此,为了得到稳定分散均匀的流体,需要先用超声波发生器,在流体中产生较大的能量使团聚体分散开,并用分散剂保持颗粒之间的分散效果。

### 2.2 制备方法与设备

本实验采用的是由攀枝花钢铁研究院纳米材料工程中心研制的纳米级二氧化钛颗粒(30 nm),采用两步法来制备实验所需要的纳米流体。

(1) 称取一定量的 SDBS(十二烷基苯磺酸钠)分散剂,加入准备好的水中,开启机械搅拌使 SDBS 完全溶解;

(2) 将一定量的纳米粉体加入水溶液中,继续搅拌使混合均匀;

(3) 调节并保持一定的机械搅拌速率,打开 UG-111 型超声波发生器,保持一定的功率大小,持续作用直至预定的时间。

(4) 停止超声波和机械搅拌。

## 2.3 制备效果

纳米流体制备完毕后,取少量样品,用 JL1177 型激光粒度分析仪测试流体中的粒度分布,确定纳米流体的制备效果。实验证明,在分散剂浓度为 0.1 g/L,搅拌速率为 1000 r/min,作用时间 3 h 的条件下,流体中纳米颗粒的平均粒径随超声波功率的变化如图 1 所示,流体中平均粒径约为 200 nm,所制得的纳米流体可以稳定放置。

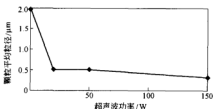


图 1 超声波功率对分散的影响

## 3 纳米流体强化传热实验方案与设备

纳米流体的制备是为了实现在实际过程中的应用。以往的工作大部分都只是研究了纳米流体静态的导热系数,以及在细直管中的对流换热系数。本实验根据工业实际情况,设计小型的实验室用冷却壁,模拟实际工业中应用的冷却壁的加热条件和冷却介质流动情况,设计图如图 2 所示。可以更为接近地描述工业中的情形,为工业现场提供指导性数据。

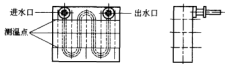


图 2 冷却壁设计图

温度采集点的分布如图 2 所示,按照从上到下,从左到右的顺序共设置 15 个采集点。使用数据采集模块,用串接的方式连接,可以同时采集 18 个数据点,分别进行 15 个冷却壁面温度点、水管进出口温度点,以及冷却壁面温度点的数据采集。纳米流体传热实验装置如图 3 所示。

制备好的纳米流体用自吸泵抽出,经三通阀门、流量计,以及回流旁路控制流体的流速,流过设计的冷却壁后,经过散热器将被加热的流体冷却至室温。

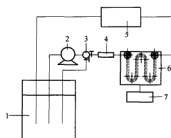


图 3 传热实验装置图

1—纳米流体;2—自吸泵;3—三通阀门;4—流量计;  
5—散热器;6—冷却壁和热电偶;  
7—ADAM-4018 数据采集模块

## 4 纳米流体强化传热结果分析

### 4.1 流体综合传热系数的计算

流体管内对流换热系数应采用牛顿冷却公式:  $Q = aF(t_w - t_f)$ 。但由于测得的冷却壁温度并不能准确描述冷却管壁温度,所以需要根据水的冷却实验数据进行修正。计算步骤包括:

(1) 根据水的冷却实验数据做出管壁温度标准曲线。

根据测得的温度、流速计算相应的  $Re, Pr$ , 进而计算  $Nu$ , 即可得到该情况下水的对流换热系数  $\alpha$ 。计算热流量  $Q$ , 根据测得的  $t_w$  和计算得的  $\alpha$ , 代入牛顿冷却公式计算  $t_w$ 。假设在流速相同的情况下, 冷却壁平均温度  $t_w$  与管壁平均温度  $t_w$  呈直线关系, 由一系列得到的  $t_w$  值做出管壁温度标准曲线, 如图 4 所示。

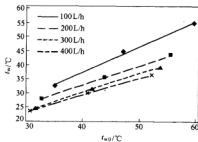


图 4 管壁温度计算标准曲线

(2) 参照图 4 曲线, 计算冷却管壁温度, 根据牛顿冷却公式可以计算出相应条件下的对流换热系数  $\alpha$ 。

(3) 根据  $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$ , 计算  $Nu$ , 分析影响  $Nu$  的因素。

### 4.2 传热实验结果及讨论

本次实验分别制备浓度为 10 g/L、20 g/L、30 g/L 的纳米流体进行实验室小型实验, 采用 LZS 型塑料转子流量计控制流体的流量, 分别取流速为 100 L/h、200

L/h, 300 L/h, 400 L/h 分别进行实验。

#### 4.2.1 纳米流体浓度对传热效果的影响

根据经验公式的计算结果,可以得到  $Nu$  随  $Re$  变化的标准曲线,并根据如上所述的计算方法,分别计算各浓度流体在不同  $Re$  下的  $Nu$ , 如图 5 所示。

由图中可以看出, 10 g/L 流体浓度太小, 对传热的影响效果不明显, 但 20 g/L 和 30 g/L 的流体  $Nu$  明显高于计算值, 并且随  $Re$  的增大, 尤其在  $Re$  大于 10000 的湍流区,  $Nu$  增加的幅度有逐渐变大的趋势, 20 g/L 的流体  $Nu$  比水提高 17%, 30 g/L 的流体提高 25% 左右。说明, 纳米流体浓度增大, 可以明显提高介质的传热效果。

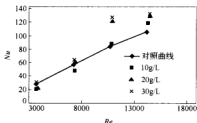


图 5 纳米流体浓度对传热效果的影响

由于固体的热容量和导热系数大于水, 纳米颗粒的加入, 使纳米流体的热导率大幅度提高, 加强了流体系统的导热能力。而且纳米颗粒尺寸很小, 在液体中做不规则的布朗运动, 加强了流体的扰动, 颗粒与颗粒之间, 以及与管壁之间的碰撞, 破坏了热边界层, 增强了流体和管壁之间的热交换, 也促进了流体内部温度的均匀化, 提高整个系统的综合传热系数。而纳米流体浓度越高, 碰撞的几率越大, 传热效果的提高程度也会越高。

#### 4.2.2 介质流速对传热效果的影响

雷诺数是对流体流动情况的反映, 图 6 曲线表示的是 30 g/L 流体在特定炉温下的  $Nu$  与  $Re$  的关系。可以看出, 在  $2300 < Re < 10000$  的过渡区内, 纳米流体对传热的影响并不明显, 随  $Re$  增加,  $Nu$  也有所增大, 当流速增大到湍流区后,  $Nu$  迅速增加。这是因为  $Nu$  与对流换热系数成正比关系, 所以在湍流区, 30 g/L 的纳米流体对换热系数约比水提高了 20% 左右。

流速的增大, 提高了流体在管内流动的湍流度, 增加了颗粒在流体中的不稳定性, 提高了颗粒与颗粒之间以及颗粒与壁面之间的碰撞几率, 从而提高系统的热交换, 使对流换热系数增大。

### 4.3 强化传热原理分析

在流体中加入纳米尺寸的颗粒, 形成纳米流体, 以往的实验数据证明, 纳米流体可以显著提高液体工质的传热性能, 其主要原因有以下几个方面<sup>[7]</sup>:

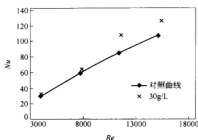


图 6 流体流速对传热的影响

(1) 在液体中添加纳米颗粒, 增加了液体的热容量和颗粒的总表面积;

(2) 在液体中添加纳米颗粒, 增加了液体的导热系数;

(3) 纳米颗粒尺度小, 在液体内的布朗运动速度较大, 因之引起的微对流将影响悬浮液内的热量传递, 加之颗粒之间, 以及颗粒与壁面之间的碰撞, 破坏边界层, 使传热增强。

## 5 结论

通过上述一系列的实验研究和数据分析, 可以得出以下结论:

(1) 纳米流体的制备效果主要与分散剂浓度、超声功率和作用时间有关, 在适当的机械搅拌的辅助下, 即可以获得比较理想的纳米流体。

(2) 采用纳米流体做冷却介质, 系统的传热系数和  $Nu$  可得到明显提高, 而且在一定的外界条件下, 流体浓度越高, 传热系数提高越大。

(3) 流体的  $Re$  在过渡区范围内, 传热系数增加不大, 而增大流速, 在湍流区范围内, 可以显著提高系统的传热系数, 强化系统的传热。

## 参考文献

- Masuda H, Ebata A, Terama K, Hishinuma N. Alternation of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersion of  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  and  $TiO_2$  ultra-fine particles). *Netsu Bussei (Japan)*, 1993, 4: 227~233
- Choi U S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME FED*, 1995; 231: 99~103
- Eastman J A, Choi U S, Li S, Thompson L J, Lee S. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids in: *Nanophase and Nano-composite Materials II*. Ed. by Komarneni S, Parker J C, Wollenberger H J. MRS, Pittsburgh, 1997; 3~11
- Lee S, Choi U S. Application of metallic nanoparticle suspensions in advanced cooling systems. *ASME, PVP*, 1996, 342: 227~234
- Wang X W, Xu X F, Choi U S. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1999, 13: 474~480
- 董秀芳, 李彬, 刘有智, 齐雪琴. 悬浮液中  $TiO_2$  微粒分散性研究. *化工科技*, 2004, 12(1): 12~14
- 谢华清, 吴同庚, 王锦昌. 纳米流体介质导热机理初探. *物理学报*, 2003, 6: 1444~1449

# 一种新环保材料

## ——纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化材料的研究和应用

李秀芳 苍大强

蒋武锋 李玉玲

(北京科技大学)

(河北理工大学)

**摘要:** 纳米环保材料是 21 世纪治理环境污染很有发展潜力的研究方向之一,本文介绍了  $\text{TiO}_2$  光催化的机理和纳米  $\text{TiO}_2$  环保材料的研究及其在七个领域的应用,文章还对纳米  $\text{TiO}_2$  光催化纳米材料的发展前景和趋势作了介绍。

**关键词:** 环保材料 二氧化钛 纳米 光催化 研究和应用

### A New Environmental Material

#### —— $\text{TiO}_2$ Photocatalyst Material Research and Application

Li Xiufang Cang Daqiang

Jiang Wufeng Li Yuling

(University of Science and Technology Beijing)

(Hebei University of Technology)

**Abstract:** The nano- $\text{TiO}_2$  photocatalyst material is one of the most important research fields in the 21 Century. The mechanism for nano- $\text{TiO}_2$  photocatalyst material used in environment protection and its application in seven sectors is introduced. The prospect and developing trend are discussed in this paper as well.

**Keywords:** environmental material titanium dioxide nanometer photocatalyst research and application

## 1 引言

近年来,随着人们环保意识的增强,对环境质量的要求越来越高,这就对现存的环保技术提出了新的要求。随着纳米材料和纳米技术基础研究的深入和纳米技术实用化进程的发展,纳米技术将拓展人类保护环境的能力,为彻底改善环境和从源头上控制新的污染源的产生创造条件。纳米技术与环境保护和环境治理的进一步有机结合,将会有助于解决许多环保难题,诸如大气污染、污水处理、城市垃圾等问题的解决。可以预言,不久的将来,随着纳米技术的进一步发展,必将推动“纳米环保”。

其中纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂以其无毒无害,光催化降解有机污染物能力强,运行成本低,操作简便,无二次污染,稳定性好而引起越来越多人士的研究兴趣。

$\text{TiO}_2$  作为光催化剂应用于环境治理,与传统工艺相比,具有以下特点: (1) 能耗低,反应条件温和,在紫外光或日光照射下发生氧化还原反应; (2) 反应速度快,有机物降解过程一般只需几 min 到几 h; (3) 降解无选择性,几乎能降解任何有机物,尤其适合于多环芳烃类、多氯联苯类物质的降解; (4) 消除二次污染。

## 2 $\text{TiO}_2$ 光催化剂机理<sup>[5]</sup>

光催化的原理是利用光来激发  $\text{TiO}_2$  等化合物半导体,利用它们产生的电子和空穴来参加氧化—还原反应。当能量大于或等于能隙的光( $h\nu \geq E_g$ )照射到半导体纳米粒子上时,其价带(VB)中的电子将被激发跃迁到导带(CB),在价带上留下相对稳定的空穴,从而形成电子—空穴对( $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 + h^+ + e^-$ ),而产生氧化还原反应。

## 3 $\text{TiO}_2$ 光催化剂在环保领域的研究和应用

### 3.1 净化空气<sup>[1,2]</sup>

近年来,随着人们生活水平的不断提高和居住条件的改善,大量的新型建筑、装饰材料进入室内,导致室内空气污染问题日益严重,现代居室内各种挥发性有机污染物(VOC 即 volatile organic compounds)约三百种,其中对人体有害甚至致癌的就有 20 多种,利用气固相光催化法降解室内环境污染物,消除污染物对人体的危害,改善人们居住、生活条件,受到了广泛的重视。

利用  $\text{TiO}_2$  光催化氧化反应,可将汽车尾气中的

$\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  分解无害化;对油烟气、工业废气的光催化降解也有效;还可除去室内汗臭、香烟臭味、冰箱异味等。日本已在高速公路两侧隧道内涂抹了光催化剂,用以清除汽车尾气,效果很好。

### 3.2 水体防护与处理<sup>[1,2]</sup>

工业污水和生活污水中含有大量的有机和无机污染物,尤其是工业污水中有大量的有毒、有害物质。美国环保局公布了 114 种有机污染物,其中有 60 余种是卤代有机化合物,这些污染物用生物处理技术是难以消除的。此外有机污染物含有烷烃、脂肪醇、脂肪酸、酚醛、芳香族羧酸、染料、简单芳香族、表面活性剂、农药、木材防腐剂和燃料油等。至今已知纳米  $\text{TiO}_2$  能处理 80 余种有毒化合物,以  $\text{TiO}_2$  作光催化剂,在光照下,这些有机物会发生氧化—还原反应,逐步降解,最终完全氧化为环境友好的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和无毒的无机物,从而使污水达到排放标准或用来改善水质。美国 Texas 大学曾进行过将纳米  $\text{TiO}_2$  涂敷于漂洗玻璃球表面,用于阳光照射消除海面石油污染的实验,效果良好。

英国伦敦和安大略核子技术环境公司利用人工采光和纳米  $\text{TiO}_2$  开发了一种新的常温光催化技术,将工业废液和污染的地下水中的多氯联苯类分解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 。中国科学院利用太阳光和纳米  $\text{TiO}_2$  粉末对十二烷基苯磺酸钠水溶液进行试验获得成功。在多云条件下,日光照射 12 h 后,溶液浓度为 11 mL/L 的十二烷基苯磺酸钠水溶液基本完成降解,净度高且无二次污染。

最近,赵文宽等以煤灰中漂球为载体、钛酸丁酯为原料,制备了一种载有  $\text{TiO}_2$  粉体的漂浮型光催化剂,在紫外光直接照射下,不仅能有效地降解水面石油污染物,而且能抑制原油在自然氧化过程中形成的有害共聚物。

国内有学者用纳米  $\text{TiO}_2$  在降解毛纺废水、有机溴(或磷)杀虫剂等方面取得了一定成果。

除有机物外,无机物在  $\text{TiO}_2$  表面也具有光化学活性。例如废水中  $\text{Cr}^{6+}$  具有较强的致癌作用,付宏祥等发现在酸性条件下,  $\text{TiO}_2$  对  $\text{Cr}^{6+}$  具有明显的光催化还原作用。在 pH 值为 2.5 的体系中,光照 1 h 后,  $\text{Cr}^{6+}$  被还原为  $\text{Cr}^{3+}$ ,还原效率为 85%。Frank 等人以  $\text{TiO}_2$  为光催化剂处理含氰废水的研究发现,  $\text{CN}^-$  首先被光催化氧化为  $\text{OCN}^-$ ,再进一步反应生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 。

### 3.3 保鲜、杀菌、消毒<sup>[3]</sup>

东京大学工学院的藤岛昭教授等实验证明,纳米  $\text{TiO}_2$  对绿脓杆菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等有强杀伤力,可将其用于医院手术台和墙壁、浴缸瓷砖等地

方。另外,利用纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化剂不仅能够杀死细菌,而且可以降解细菌释放出的有毒物,常用于病房或手术室杀菌消毒。

$\text{TiO}_2$  抗菌具有如下主要特征:

(1) 只要有微弱的紫外光照射,例如荧光灯、阴天的阳光、灭菌灯等就可激发反应。

(2)  $\text{TiO}_2$  仅起催化作用,自身不消耗,理论上可永久性使用,对环境无二次污染。

(3) 二氧化钛光催化反应产生的  $\cdot\text{OH}$  自由基具有 402.8 MJ/mol 反应能,高于有机化合物中各类化学键能,可将各种有机物分解为无害的  $\text{CO}_2$  及水。它既能杀灭微生物,也能分解微生物赖以生存繁衍的有机营养物质,达到抗菌的目的。因此,  $\text{TiO}_2$  杀菌能力很强,同时还具有抗菌的性能。

(4)  $\text{TiO}_2$  对人体安全无害。

虽然  $\text{TiO}_2$  无机抗菌材料具有多种优点,但也存在一些不足,其主要表现就是在黑暗中将丧失抗菌和杀菌效应,且在弱紫外光激发下,光催化活性不足,性能下降。

### 3.4 复合环保涂料

随着人们生活水平的提高和环保意识的增强,建筑、装修等问题越来越受到人们的重视,具有环保功能的“绿色涂料”日益成为发展的目标。近年来我国的涂料产业有了较快的发展,诞生了纳米  $\text{TiO}_2$  抗菌防污环保符合材料和纳米抗老化环保符合材料等。

酸雨问题是由来已久的重大环境问题,城市地区的大气污染状况日益严重。利用纳米  $\text{TiO}_2$  抗菌防污环保符合材料,可将汽车排放的氧化氮( $\text{NO}_x$ )和二氧化硫氧化降解,并配合雨水的作用可将它们变成  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  而除去。实验结果表明,浓度在  $0.01 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$  范围的大气污染物可以有效除去。

国内纳米  $\text{TiO}_2$  抗菌防污环保符合材料的研究大多刚刚起步,但已初步取得一些成效,如广州某油漆公司与中山大学合作开发的纳米级  $\text{TiO}_2$  光催化净化大气环保涂料已证明具有自洁性。

纳米  $\text{TiO}_2$  抗老化环保符合材料是 20 世纪 80 年代末发展起来的主要纳米材料之一。其光散射力强、着色率高、遮盖率大、白度好,具有优异的紫外线屏蔽作用、颜色效应、光化活性等。

### 3.5 紫外线防护<sup>[4]</sup>

纳米  $\text{TiO}_2$  具有很强的散射和吸收紫外线的能力,尤其是对人体有害的中长波紫外线 UVA、UVB(320~400 nm, 290~320 nm)的吸收能力很强,效果比有机紫外吸收剂强的多,并且可透过可见光,因其无毒无味、

无刺激性而广泛用于化妆品。在对日本销售的 37 种防晒化妆品的分析中,发现其中大多数均含有纳米  $\text{TiO}_2$ 。英国 Tioxide 公司将超细的  $\text{TiO}_2$  粉末制成浆状产品以供化妆品厂家使用,美国也开发出了六种商品化的无机防晒剂。将纳米  $\text{TiO}_2$  应用于涂料中可以制成特殊的防紫外线产品,如汽车、轮船面漆的防老化剂、防紫外线伞等。

### 3.6 城市垃圾处理<sup>[4]</sup>

将纳米技术及材料应用于处理城市固体垃圾,主要表现在两个方面:一方面是可以将橡胶制品、塑料制品、废印刷电路板等制成超微粉末,除去其中的异物,成为再生原料回收。在日本还将废橡胶轮胎制成粉末用于铺设运动场、道路以及新干线的路基等。另一方面,可以应用纳米  $\text{TiO}_2$  加速城市垃圾的降解,其降解速度是大颗粒  $\text{TiO}_2$  的 10 倍以上,从而可以缓解大量生活垃圾给城市环境带来的压力。

## 4 前景展望

纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂的研究应用发展很快,国内外每年都有大量的文献报道,也已申请了许多专利。但真正具有工业规模的光催化装置尚未投入运转。

今后的研究应主要集中在以下几个方面:

(1) 设计经济高效反应器。研究光催化降解的动

力学,从而确定相应高效的反应器模型,以此作为工程放大设计的参考。此外,要尽量降低光反应装置的设备费用。

(2) 提高催化剂的催化活性,即提高催化剂的量子效率。进一步完善催化剂的改性和固定化技术,将贵金属、金属离子、光活性物质加入光催化剂中,或者将多种光催化剂复合,从而提高光催化剂活性,寻找更加高效的纳米复合光催化剂。

(3) 提高对太阳光的利用率。光催化剂  $\text{TiO}_2$  吸收利用的光谱和太阳光重合的部分很少,使得对太阳光的利用效率不高。因此,寻找一种光催化剂,将光能转化为一种可被物质吸收的能量形式,使物质被降解是有意义的。

(4) 与其他水处理技术联用,获取最佳的处理效果。

## 参考文献

- 曹勇. 纳米材料在环境保护方面的应用. 当代石油化工, 2001, 9 (8): 30-33
- 杨于言. 摘编. 纳米技术与环保产业. 中国环保产业, 2002, (2): 82~83
- 杨建森. 纳米环保技术的发展现状与前景. 科技通报, 2002, 18 (4): 340-343
- 李凤生, 杨毅, 等. 纳米功能复合材料及应用. 北京: 国防工业出版社, 2003
- 丁秉钧. 纳米材料. 北京: 机械工业出版社, 2004

# 高发射率节能涂料的开发与应用

但智钢 苍大强 宗燕兵 白 皓

(北京科技大学冶金与生态工程学院)

**摘 要:** 针对高温节能涂料使用中出现的問題,采用纳米超微粉技术、高品质黏结剂和独特的前处理工艺成功地解决了高发射率涂料使用中存在的问题,开发出新一代高发射率高温节能涂料。涂料在热风炉和加热炉上的实际应用效果表明涂料在工业炉窑中的应用可以强化炉内辐射传热,提高炉窑热效率,节能效果为5%~10%。

**关键词:** 工业炉 热风炉 高发射率涂层 节能

## Development and Application of High Emissivity Coatings for Energy Saving

Dan Zhigang Cang Daqiang Zong Yanbing Bai Hao

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** A new high emissivity coatings for energy saving has been developed by ultra fined particle technology and special pre-treatment on the surface of refractory to solve the problem associated with the conventional coatings in practical. Results from applications of coatings on industrial furnaces and hot stoves in blast furnace showed that the coating is of a energy saving up to 5%-10% because it strengthens heat radiative transfer resulting in increasing of heating capacity in the furnace, and the heat transfer efficiency.

**Keywords:** industrial furnace hot blast stove high emissivity coating energy saving

## 1 引言

高温辐射涂料问世以来,其节能效果引起了世界范围的重视,典型产品有英国 CRC 公司的 ET-4 型红外涂料<sup>[1]</sup>、美国 CRC 公司的 C-10A、SBE 涂料<sup>[2]</sup>、欧澳多国联营的 Encoat 红外辐射涂料<sup>[3]</sup>等。我国也有十几家企业和单位对高温节能涂料进行研究和开发<sup>[4]</sup>。国内研制的红外节能涂料也有一些产品应用于各种炉窑及加热元件上,并取得了一定的经济和社会效益。但是在使用过程中仍有以下三个方面的问题有待解决:(1)涂料发射率不稳定。许多涂料解决不了不同辐射波段都应具有较高且稳定的发射率问题。(2)涂层与基体的附着强度。国内涂料在使用过程中,涂层脱落的现象很多,这也是远红外节能涂料难于继续和推广的主要原因之一。(3)涂料的悬浮性。提高涂料的悬浮性能,延长保存期,改善其喷涂性能,也是涂料的生产和使用过程中比较重要的问题。上述三个问题直接影响节能涂料的使用效果和推广应用前景,本涂料采用的纳米超微粉技术、高品质黏结剂和独特的前处理工艺很好地解决了以上问题。

## 2 涂料的制备

为了使涂料在较宽的高温范围内具有稳定的高发射率,本涂料使用复合增黑剂,使其在不同波长下的发射具有互补性,在高温下具有良好的辐射性能。采用复合胶粘剂,保证涂料有良好的黏结、耐高温及抗热震性能。通过合理选用烧结剂,使涂料在高温时的烧结反应顺利进行,生成提高涂层辐射性能、黏结性和强度性能的物相。涂料由耐火粉料、增黑剂、烧结剂、悬浮剂、粘合剂及其它成分组成,其主要性能见表1。

表1 高发射率涂料主要性能指标

发射率	耐火度/℃	热膨胀系数 /℃ <sup>-1</sup>	线膨胀率 /%	导热系数 /W·(m·K) <sup>-1</sup>
0.93	1810	$9.7 \times 10^{-6}$	1.125	0.977

涂料的制备过程如下:将上述涂料粉体基料采用纳米超细化处理工艺,使粒度达25~780 nm,获得纳米级涂料产品。将涂料基料与已制备的无机树脂混合,并加入热塑性高聚物及少量的表面活性剂,通过高速机械搅拌,制成粘稠的流体。它的特点是在常温下具有较高的内聚力,与基体的附着强度高,且具有一定的初

性。高温下由于黏结剂、耐火骨料的陶瓷黏结,使涂料在炉衬上保持良好的黏结性能。

涂料的施工工艺为:在表面清灰后,喷刷前处理液,前处理液为含有 PA80 胶或水玻璃与羧甲基纤维素的水溶液,随后喷刷配制好的涂料。涂料喷涂的厚度为 200~300  $\mu\text{m}$ ,具有单位面积涂料的使用量少的优点。

### 3 涂料的应用

#### 3.1 高炉热风炉上的应用

本涂料在 1750  $^{\circ}\text{C}$  高炉的热风炉上的应用效果如表 2 所示。从表 2 可看出,热风炉使用涂料后炉子的整体温度升高 2%~4%,废气排放温度降低 5%,煤气流量减少达到 10.1%,这充分说明涂覆涂料后热风炉的热效率提高,能源消耗降低,涂料具有明显的节能效果。

表 2 涂料在 1750  $^{\circ}\text{C}$  高炉热风炉上的应用效果

对 比 项	1 号炉 未涂	2 号炉拱顶及 高温区涂覆	效 果
混前平均温度/ $^{\circ}\text{C}$	1195	1223	2.3%
热风炉 17.6 m 高处平均温度/ $^{\circ}\text{C}$	832	870	4.6%
废气温度/ $^{\circ}\text{C}$	256	243	-5.1%
平均煤气流量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	55781	50172	-10.1%

#### 3.2 轧钢加热炉上的应用

轧钢加热炉在高温状态下,燃气与炉壁对钢坯的加热以辐射传热为主,喷涂节能涂料可使炉衬的发射率由 0.6~0.7 提高到 0.9,辐射能力的增加,加快钢坯的加热速度、节约燃料、提高生产效率。此外,还减少了钢坯氧化烧损,保护炉膛内衬。图 1 为炉窑升温时的对比曲线,表 3 为涂料在轧钢加热炉上的应用效果。从图 1 可看出,涂覆涂料后炉膛的升温速度明显比未涂覆的快,炉膛达到相同温度所需的时间显著缩短,这说明炉窑的加热效率明显提高。表 3 的结果说明加热炉使用涂料后有一定的节能效果,节能效果在 5%~10% 左右。

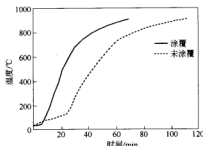


图 1 炉窑升温曲线

表 3 涂料在轧钢加热炉上的应用效果

使用对象	燃料(煤气、煤)消耗		效果
	未涂覆涂料	涂覆涂料后	
某厂中厚板厂加热炉	87 $\text{m}^3/\text{t}$	85 $\text{m}^3/\text{t}$	-2.6%
某厂中板厂加热炉	1.69 $\text{GJ}/\text{t}$	1.57 $\text{GJ}/\text{t}$	-7.1%
某轧钢厂加热炉	88 $\text{kg}/\text{t}$	82 $\text{kg}/\text{t}$	-6.8%

### 4 结论

(1) 采用纳米超微粉技术、高品质黏结剂和独特的前处理工艺很好地解决了高发射率涂料使用中存在的问题,开发出新一代高发射率高温节能涂料,它具有发射率高(特别是高温时发射率高且稳定)、与炉衬基材附着力强、辐射寿命长、耐高温、储存期长等特点。

(2) 涂料在热风炉和加热炉上的实际应用效果表明涂料在工业炉窑中的应用可以强化炉内辐射传热,改善加热均匀性,提高炉子热效率及产品加热质量;降低能源消耗和降低成本,此外,对炉衬基体还起到良好的保护作用,延长工业炉使用寿命,减轻炉窑维护的工作量。实际应用数据表明涂料具有 5%~10% 的节能效果。

### 参考文献

- Hellander J. Ceramic coatings: reheat furnace application. Iron and Steel Engineer, 1987, (6): 40~43
- Stanley B. Ceramic refractory coatings: their application and performance. Industrial Heating, 1982, 90(7): 27~29
- Ellison D G. The effect of surface emissivity on furnace performance. Journal of the Institute of Energy, 1987, 60(12): 155~167
- 李文军,李壮,许积礼,等. EJ-1 红外节能涂料的研制. 北京科技大学学报, 1995, 17(3): 298~301



# 钢渣在纯水与海水中的溶出行为

李宏杰 吕明利 刘莲云 朱鸿民

(北京科技大学)

**摘 要:** 选用转炉钢渣,用化学分析法测定了其成分,研究了钢渣在纯水和人工海水中的溶出行为。当加入1.0 g/L以上的渣样后,纯水与人工海水的pH值均迅速升高,纯水的pH值超过了11.0,海水的pH值达到9.5。在不调节pH值时,人工海水中溶出的硅的浓度最高为5.57 mg/L,铁元素浓度最高为0.27 mg/L。

**关键词:** 钢渣 溶出 人工海水

## The Dissolution Behavior of Steelmaking Slag into Pure Water and Seawater

Li Hongjie Lv Mingli Liu Lianyun Zhu Hongmin

(University of Science and Technology Beijing)

**Abstract:** Experiments about the dissolution of steelmaking slag into pure water and artificial seawater were conducted. Steelmaking slag was sampled from Pangang Group in China. The chemical compositions of the samples were analyzed with chemical analysis method. After adding slag more than 1.0 g/L into the pure water, the pH value increased quickly from 7.0 to 11.0, while into the seawater the pH value changes from 8.0 to 9.5. In artificial seawater, without controlling the value of pH, the highest concentration of silicon was 5.57 mg/L, and the highest concentration of iron was 0.27 mg/L.

**Keywords:** steelmaking slag dissolution artificial seawater

### 1 引言

工业革命以来,人类活动导致了大气中温室气体含量的增加,由温室气体所引起的全球地表变暖等诸多问题备受人们关注。如何缓解温室气体CO<sub>2</sub>含量的逐年增加,成为目前困扰人类的一大问题。就此,日本学者提出了“用钢渣作为营养源增殖海洋浮游植物光合固定CO<sub>2</sub>”<sup>[1]</sup>的思路。钢渣中含有的大量硅、铁和少量的磷都是海洋浮游植物生长所需的营养元素,这些成分如果在海水中能溶出来,促进海洋浮游植物增殖,就能够产生降低大气中CO<sub>2</sub>的效果,充分利用钢渣不仅可以缓解温室效应,还可以解决大量钢渣的处理问题<sup>[2,3]</sup>。

我国的钢铁产量连续多年雄踞世界首位,目前年产量已经超过4亿t,由此带来的钢渣产量和CO<sub>2</sub>的排放量都相当可观。基于以上原因,本研究选用国内钢渣对该课题进行了研究,初步探索钢渣中硅、铁元素在人工海水中的溶出机理。

### 2 实验

#### 2.1 实验材料

钢渣取自攀枝花钢铁厂,渣样经球磨处理后用玛

瑙研钵研磨后全部过筛,得到0.074 mm(200目)粉末备用;容器经酸洗、水洗后烘干待用;所选化学试剂均为分析纯。

海水采用Lyman and Fleming配方<sup>[4]</sup>配制得到人工海水。

表1 人工海水的成分(蒸馏水1000 mL)

成分	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl
含量/g	23.467	4.981	1.102	3.917	0.664
成分	KBr	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SrCl <sub>2</sub>	NaF	NaHCO <sub>3</sub>
含量/g	0.096	0.026	0.024	0.003	0.192

#### 2.2 实验及检测设备

实验及检测设备有:分析天平(日本岛津AUY22型);酸度计(上海伟业PHS-25型);电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES,美国热电IRIS Intrepid II型)。

#### 2.3 实验方法

方案一:称取渣样分别放入纯水和人工海水中,钢

渣加入量为 1 g/L, 充分搅拌, 在振荡器以 80 r/min 进行振荡, pH 计监测渣液的 pH 值。

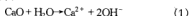
方案二: 称取渣样放入人工海水中, 钢渣加入量为 1 g/L, 在振荡器以 80 r/min 进行振荡, 定时添加 0.1 M 的盐酸调整其 pH 值至 8.0, 即天然海水的 pH 值。

表 2 钢渣的化学成分(质量分数/%)

CaO	SiO <sub>2</sub>	TFe	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
32.53	13.72	27.28	12.22	1.58	1.36	1.28	8.97	1.15	0.78

### 3.2 渣液 pH 值的变化结果与讨论

钢渣中含有大量碱性氧化物, 它们的溶出会导致溶液 pH 值的变化, 图 1 为钢渣加入纯水、海水后水样 pH 值随时间变化的曲线。加入钢渣后纯水的 pH 值迅速由 7.0 升高到 11.0, 而海水由 8.0 升至 9.5 左右。这是由于钢渣中含有大量的氧化钙、氧化镁等, 投加到水溶液中, 这些氧化物迅速发生水解(式 1), 使得溶液 pH 值有所上升:



在海水中当 CaO 的溶出使海水的 pH 值升高到 9.4 左右, 会生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 因此海水中的  $\text{Mg}^{2+}$  起到缓冲作用, 避免了海水 pH 值的升高<sup>[5]</sup>:

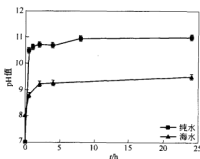
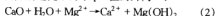
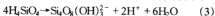


图 1 钢渣加入纯水、海水后水样 pH 值随时间变化的曲线

### 3.3 渣中元素溶出结果与讨论

图 2a 为纯水中硅元素的溶出曲线, 可以看到在纯水中硅浓度呈不断上升的趋势。这是因为在纯水中由于加入钢渣后 pH 值迅速增大到 10.5~11.0 左右, 在强碱性条件下, 易形成溶解度较大的多聚体硅酸根从而导致硅元素的溶解度不断增大<sup>[7,8]</sup>, 如式(3)所示:



由图 2b 看到, 在海水中硅的浓度呈下降趋势, 其原因可能在于由于强电解质的作用, 致使硅酸的电离

## 3 结果与讨论

### 3.1 钢渣的化学成分

钢渣的主要化学成分为 CaO 及  $\text{SiO}_2$ 、MgO 和铁的氧化物等, 如表 2 所示。

常数提高, 硅酸的聚合态迅速解聚。另一方面, 钢渣中的硅主要以硅酸二钙( $\text{C}_2\text{S}$ )的形式存在, 其浓度随 pH 值升高而降低, 硅浓度必将下降。图 3 为方案一中磷元素的变化曲线图, 可以看到它与硅元素的溶出趋势相同, 这是因为在钢渣中磷元素主要固溶在硅酸二钙相中。

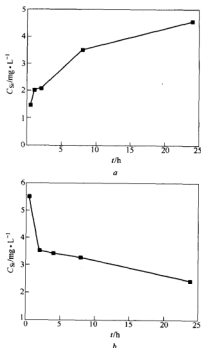


图 2 硅在纯水中(a)和人工海水(b)中的溶出

实验方案二定时添加 0.1 M 的盐酸, 将渣液 pH 值调至 8.0, 硅的浓度逐渐升高已超过 8 mg/L, 如图 4 所示。

在本实验中铁的溶出速度缓慢, 最高浓度为 0.27 mg/L, 而且不稳定, 其原因在于在有氧气存在的碱性条件下, 从钢渣中水解出来的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  很难在

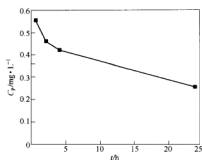


图3 磷在人工海水中的溶出

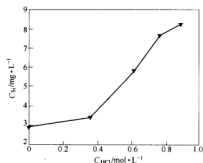


图4 调整 pH 值情况下硅在人工海水中的溶出

溶液中存在,极易生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀(图5),如式(4)所示:

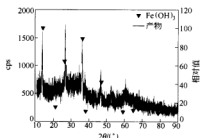
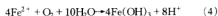


图5 钢渣溶出悬浮物的 XRD 图



因此在下一步的藻类培养实验中,须使  $\text{Fe}^{2+}$  在未被氧化之前就被藻类吸收,以达到最好的促进作用。

#### 4 结论

(1) 当加入 1.0 g/L 渣样后,纯水与人工海水的 pH 值均迅速升高,纯水的 pH 值超过了 11,海水的 pH 值在 9.5 左右。

(2) 在不调节人工海水的 pH 值时,溶出的硅的浓度最高为 5.57 mg/L,磷浓度最高浓度为 0.55 mg/L,铁元素浓度最高为 0.27 mg/L。

#### 参考文献

- 1 二塚貴之,栗田清輝,三木貴博,等.製鋼スラグを栄養源として利用した海洋植物プランクトン増殖による  $\text{CO}_2$  固定化. 炭と鋼,2003,89(4)
- 2 Futatsuka T, Shitogiden K, Miki T, et al. Dissolution behavior of nutrition elements from steelmaking slag into seawater. ISIJ International, 2004, 44(4): 753~761
- 3 Haraguchi K, Suzuki K, Taniguchi A. Effects of steelmaking slag addition on growth of marine phytoplankton. ISIJ International, 2004, 43(9): 1461~1468
- 4 曹呈奎, 相建海. 海洋生物技术. 济南: 山东科学技术出版社, 1998: 253
- 5 Miki T, Futatsuka T, Shitogiden K, et al. Dissolution behavior of environmentally regulated elements from steelmaking slag into seawater. ISIJ International, 2004, 44(4): 762~769
- 6 张正斌. 海洋化学. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2004
- 7 Stumm W, Morgan J J. 水化学: 天然水体化学平衡导论. 汤神霄, 等译. 北京: 科学出版社, 1987
- 8 Snoeyink V L, Jenkins D. 水化学. 蒋展鹏, 等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1990